Über Derivate des Pyrranthracens, des Anthracens der Pyrrolreihe.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät Sektion II
der Kgl. Bayr. Ludwig-Maximilians-Universität
zu München

vorgelegt am 12. Juni 1914

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

von

Karl Wilke
aus Teschen (österr. Schlesien).

Borna-Leipzig
Buchdruckerei Robert Noske
1914.

Dem Andenken meiner Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552320_0030

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn

Professor Dr. Oskar Piloty,

auf dessen Veranlassung und unter dessen Leitung diese Arbeit entstand, sowie seiner Exzellenz Herrn Geheimrat

Professor Dr. Adolph Ritter von Baeyer

für das meinem Studium entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

I. Vorwort 11

II. Einleitung 12

III. Ergebnisse der vorliegenden Arbeit 19

IV. Allgemeiner Teil 21

Zur Geschichte des α-β-Dimethyl-pyrrols 21

Kondensation von Amidobutanon mit Oxalessigester:

α-β-Dimethyl-pyrrol-α′-β′-dicarbonestersäure 22

Beweis für deren Konstitution:

Tetramethyl-pyrokoll-dicarbonsäureester 22

Veresterung der α-β-Dimethyl-pyrrol-dicarbonestersäure 23

Nebenprodukt bei der Kondensation von Amidobutanon mit Oxalessigester:

Aphaninestersäure 23

Kondensation von Amidopentanon mit Oxalessigester:

α-Methyl-β-äthyl-α′-β′-dicarbonestersäure 23

Verseifung der α-β-Dimethyl-pyrrol-dicarbonestersäure:

α-β-Dimethyl-pyrrol-α′-β′-dicarbonsäure 24

Fluoresceïn derselben 24

Einwirkung von Oxalsäure auf Derivate des α-β-Dimethyl-pyrrols 24

α-β-Dimethyl-pyrrol-β′-carbonsäure 24

Äthylester derselben 24

Trockene Destillation der Monocarbonsäure:

α-β-Dimethyl-pyrrol 25

Bis-α-β-Dimethyl-pyrrol und dessen Pikrat 25

N-substituierte Derivate des α-β-Dimethyl-pyrrols:

N-äthyl-α-β-dimethyl-pyrrol (Hämopyrrol e?) 27

Bis-N-äthyl-α-β-dimethyl-pyrrol (Bis-hämopyrrol e?) 27

Pikrate von anormaler Farbe und Zusammensetzung 27

Synthesen von Derivaten des Pyrranthracens.

A. Mittels Essigsäureanhydrides:

Tetramethyl-pyrranthrachinon 28

Analogie zwischen Pyrranthrachinon- und Pyrokollbildung . . 28

Seite

Mechanismus der Pyrranthrachinonbildung mittels Essigsäureanhydrides:
1. Zwischenprodukte:
α-β-Dimethyl-pyrrol-β'-carbon-essigsäure-anhydrid . . . 29
α-β-Dimethyl-pyrrol-β'-carbonsäure-anhydrid 30
2. Nebenprodukte 30
N-acetyl-α-β-dimethyl-pyrrol-β'-carbonsäureester und α-β-Dimethyl-pyrrol-α'-acetyl-β'-carbonsäure 30
α-β-Dimethyl-pyrrol-β'-carbon-benzoësäureanhydrid 31

B. Mittels Phosphorchlorides:
1. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die α-β-Dimethyl-pyrrol-β'-carbonsäure 31
2. Einwirkung von Phosphortrichlorid auf die Carbonsäure 31
Nebenprodukt dieser Reaktion:
Ortho-Pyrroyl-pyrrolcarbonsäure(?) 32
N-substituierte Pyrranthrachinone:
Hexamethyl-pyrranthrachinon 32
Analogie zwischen Pyrranthrachinon- und Anthrachinonbildung 33

Reduktion der Pyrranthrachinone.
A. Mit Zink und Eisessig:
Tetramethyl-pyrranthron und Tetramethyl-pyrranthranol 33

B. Mit Jodwasserstoff:
1. Kurze Einwirkung von Jodwasserstoff in offenem Gefäß auf Tetramethyl-pyrranthrachinon:
Goldgelbes jodhaltiges Produkt 34
a) Einwirkung von Pyridin auf dasselbe:
Tetramethylpyrranthron 34
b) Einwirkung von Alkohol und Kupferpulver auf dasselbe:
Tetramethylpyrranthranol 35
Formulierung des Reduktionsproduktes als Jodid des Dihydropyrranthra-hydrochinons 35
Andere Salze des Dihydrohydrochinons und ihre möglichen Beziehungen zu Hämatopyrrolidin- und Bilinsäure 35
2. Langandauernde Einwirkung von Jodwasserstoff auf Tetramethylpyrranthrachinon in offenem Gefäß 36

Versuche zur Oxydation des Tetramethylpyrranthrachinons . . 36
Schlußfolgerung aus den Ergebnissen für die Beurteilung der Konstitution des Hämatoporphyrins 37

V. Experimenteller Teil 38
α-β-Dimethyl-pyrrol-α'-carboxy-β'-carboxäthyl-estersäure 38
Aphaninestersäure 40

Seite

α-Methyl-β-äthyl-pyrrol-α'-carboxy-β'-carboxäthyl-estersäure . . . 41
Tetramethyl-pyrocoll-dicarbonsäure-diäthylester 42
α-β-Dimethyl-pyrrol-α'-β'-dicarbonsäure-diäthylester 44
Pikrat dieses Esters 44
α-β-Dimethyl-pyrrol-α'-β'-dicarbonsäure-α'-methyl-β'-äthylester . . 45
Pikrat dieses Esters 45
α-β-Dimethyl-pyrrol-α'-β'-dicarbonsäure 45
Fluoresceïn derselben 46
Einwirkung von Oxalsäure auf die α-β-Dimethyl-pyrrol-α'-β'-dicarbonestersäure 46
α-β-Dimethyl-pyrrol-β'-carbonsäureester 47
Pikrat dieses Esters 48
α-β-Dimethyl-pyrrol-β'-carbonsäure 48
Pikrat dieser Säure 49
α-β-Dimethylpyrrol 50
Pikrat desselben 51
Bis-α-β-Dimethylpyrrol 51
N-α-β-trimethyl-pyrrol-β'-carbonsäureester 52
N-α-β-trimethyl-pyrrol-β'-carbonsäure 52
Pikrat derselben 53
N-äthyl-α-β-dimethyl-pyrrol-β'-carbonsäure 53
Pikrat derselben 54
N-äthyl-α-β-dimethyl-pyrrol (Hämopyrrol e?) 54
Bis-N-äthyl-α-β-dimethyl-pyrrol (Bis-Hämopyrrol e?) 54
Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die α-β-Dimethyl-pyrrol-β'-carbonsäure:
Tetramethyl-pyrranthrachinon 55
Mechanismus der Pyrranthrachinonbildung mittels Essigsäureanhydrides 56
α-β-Dimethyl-pyrrol-β'-carbon-essigsäure-anhydrid 57
α-β-Dimethyl-pyrrol-β'-carbonsäure-anhydrid 59
Versuch zur Darstellung des α-β-Dimethyl-pyrrol-β'-carbon-benzoësäure-anhydrides 60
α-β-Dimethyl-pyrrol-α'-acetyl-β'-carbonsäure und N-acetyl-α-β-dimethyl-pyrrol-β'-carbonsäureester 61

Synthesen des Tetramethylpyrranthrachinons mittels Phosphorchlorides:
Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die α-β-Dimethyl-pyrrol-β'-carbonsäure 62
Einwirkung von Phosphortrichlorid auf die α-β-Dimethyl-pyrrol-β'-carbonsäure 64
Ortho-Pyrroyl-pyrrol-carbonsäure(?) 64

Seite

Einwirkung von Thionylchlorid auf die α-β-Dimethyl-pyrrol-β'-carbonsäure 65

Die Reduktion des Tetramethyl-pyrranthrachinons.

A. Zinkstaub und Eisessig als reduzierende Mittel:
Tetramethyl-pyrranthranol 66
Tetramethyl-pyrranthron 67

B. Reduktion von Tetramethyl-pyrranthrachinon mit Jodwasserstoff-Eisessig.
1. Langandauernde Einwirkung von Jodwasserstoff auf das Chinon in offenem Gefäß (vorläufiger Versuch) 69
2. Kurzandauernde Einwirkung von Jodwasserstoff auf das Tetramethyl-pyrranthrachinon in offenem Gefäß:
Das Jodid des Tetramethyl-dihydro-pyrranthra-hydrochinons 70

Der Jodkörper mit Kupferpulver:
Tetramethyl-pyrranthranol 71
Das Sulfat des Dihydro-pyrranthra-hydrochinons 71
Das Acetat des Dihydro-pyrranthra-hydrochinons 72
Tetramethyl-pyrranthron aus dem Jodid des Dihydro-pyrranthra-hydrochinons mit Pyridin 72

Versuche zur Oxydation des Tetramethyl-pyrranthrachinons . . 73

Hexamethylpyrranthrachinon 74

Reduktion des Hexamethylpyrranthrachinons mittels Eisessig und Zinkstaub:
Hexamethylpyrranthranol 75

Vorwort.

Die Aufgabe der vorliegenden Untersuchungen ist es gewesen, durch Synthese die experimentellen Grundlagen der Anschauungen zu verbreitern, die im Streite der Meinungen über die Konstitution der gefärbten Komponente des Blutfarbstoffes in den Arbeiten Oskar Pilotys vertreten werden. Denn wenn auch angesichts des reichen Materials über diesen Farbstoff, das die Forschungen gerade der letzten Jahre angehäuft haben, es durchaus nicht verfrüht genannt werden durfte, als prägnanten Ausdruck für eine schwer zu überblickende Fülle von Tatsachen und als leitende Hypothese in neuer Arbeit Formelbilder für das gewaltige Molekül des Hämatoporphyrins zu entwerfen, so mußte jeder derartigen Formulierung doch grundsätzliche Bedeutung so lange abgesprochen werden, als es nicht gelungen war, durch Synthese zu Körpern zu gelangen, deren Konfiguration diesen Formeln nahekommt und deren Eigenschaften die gehegten Erwartungen bestätigen.

Einleitung.

Untrennbar war von altersher dem Menschen Blut und Rot. Die rote Farbe, dieses Sinnenfälligste an jenem ganz besonderen Safte, mit dem zugleich das Leben aus dem Körper floh, mußte zu jeder Zeit wohl ein hohes Interesse erwecken. Allein die junge Wissenschaft erst konnte wagen, exakte Forschungen anzustellen über diesen Farbstoff, die jüngste erst durfte es unternehmen, nach seinem Bau zu fragen und eine Antwort zu versuchen.

In der Mitte des vorigen Jahrhunderts gelang es Teichmann, den Farbstoff der roten Blutkörperchen, das Hämoglobin, zunächst zu zerlegen in seine beiden großen lose gebundenen Hälften: in den Eiweißkörper Globin und in den eigentlichen Träger der Farbe, das Hämatin, welches er als salzsaures Salz erhielt und Hämin benannte. Dann lehrten Nencki und seine Schüler, aus dem eisenhaltigen Hämatin den eisenfreien Farbstoff, das Hämatoporphyrin, zu gewinnen,[1]) bewiesen die Existenz veresterbarer Hydroxylgruppen in dessen Molekül[2]) und kamen durch Reduktion zu dem noch nahe verwandten Mesoporphyrin.[3]) Und wie dieselben Forscher weiterhin auch den Beweis erbrachten, daß Derivate des Pyrrols Bausteine des Blutfarbstoffes bilden, indem sie aus Hämin und Hämatoporphyrin durch starke Reduktion das „Hämopyrrol" gewannen (l. c.), so führte Küster die energische Oxydation des gleichen Materials zur Entdeckung der Hämatinsäuren,[4]) die er als Derivate der Maleïnsäure er-

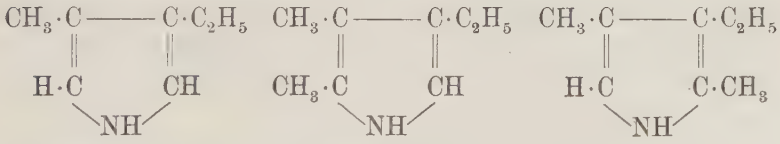
---

[1]) Arch. f. exper. Pathologie 24. 432.
[2]) Zeitschr. f. physiol. Ch. 30. 384.
[3]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 34. 997.
[4]) A. 315. 174—346. 1.

kannte und deren Bildung er durch Oxydation von Pyrrolen erklärte.

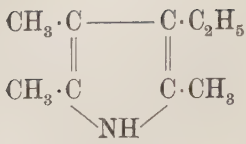
Piloty,[5]) als erster im Besitze größerer Mengen des kostbaren Nenckischen Hämopyrrols, konnte beweisen, daß dieses scheinbar einheitliche Öl in Wahrheit ein Gemisch sei. Zu den wenigen und wenig definierten Bruchstücken, die durch reduktiven Abbau des Hämatoporphyrins bisher zu erlangen gewesen waren, fügte er ferner die wohlcharakterisierte Phonopyrrolcarbonsäure und das aus dieser entstehende Phonopyrrol hinzu und zwang durch die Entdeckung der hochmolekularen und widerstandsfähigen Hämatopyrrolidincarbonsäure zu der Annahme eines großen und festgefügten Komplexes auch im Molekül des Blutfarbstoffes selbst. Und nachdem dann in der Tat es Willstädter[6]) geglückt war, aus dem rohen „Hämopyrrol" drei Pyrrolhomologe zu isolieren, korrigierte und ergänzte Piloty[7]) diesen Befund, indem er nicht nur das eine dieser Spaltstücke, für welches Willstädter den Namen Hämopyrrol beibehalten hatte, als Gemisch enträtselte, sondern auch nicht weniger als drei neue Bestandteile des Rohhämopyrrols den schon bekannten beigesellte.

Um nun der Verwirrung zu begegnen, die durch die Bezeichnung „Hämopyrrol" für verschiedene Produkte zu entstehen drohte, ordnete er die einzelnen nunmehr als Individuen erkannten Pyrrole nach ihren Siedepunkten und setzte dem bereits historisch gewordenen Namen die Buchstaben des Alphabetes bei. In dieser Reihe hat das Hämopyrrol f seine endgültige Deutung noch nicht gefunden, für die übrigen Öle ergaben sich die folgenden Strukturen:

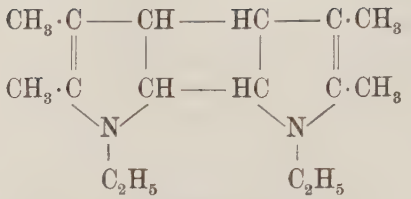


Hämopyrrol a Hämopyrrol b Hämopyrrol c

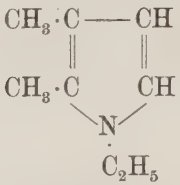
[5]) A. 366. 237; B. 42. 4693; A. 377. 314.
[6]) A. 385. 188.
[7]) A. 392. 215; B. 46. 1008.



Hämopyrrol d



Bis-hämopyrrol e



Hämopyrrol e
(hypothetisch).

Das Hämopyrrol b wurde identifiziert mit dem Isohämopyrrol Willstädters, das Hämopyrrol d mit dessen Phyllopyrrol.

Die Synthese des Hämopyrrol a ist noch nicht gelungen, doch wurde von Piloty und Blömer[8]) bereits der Weg beschritten, der zu diesem Ziele führen wird. Dagegen gelang es diesen Forschern, die Konstitution des Hämopyrrol b durch die Synthese zu erhärten (l. c. S. 16), indem sie sich der gleichen Methoden bedienten, durch die vorher schon Knorr[9]) die Synthese des Hämopyrrol c ermöglichte. Den Aufbau des Hämopyrrol d bewerkstelligte H. Fischer.

Das hypothetische Hämopyrrol e endlich synthetisch darzustellen, ist mir gelungen. Ich erhielt auch die polymere Bisverbindung dieser einfachen Base und Fällungen derselben mit Pikrinsäure von ähnlich roter Farbe wie die des Pikrates des Bis-Hämopyrrol e. Jedoch vermochte ich leider nicht den Identitätsbeweis für diese Base und Bis-Hämopyrrol e mit Bestimmtheit zu erbringen.

Wenn nun also der eine Teil des Hämatoporphyrinmoleküls durch Reduktion in wohldefinierten einfachen und kleinsten

---

[8]) Blömer, Diss. München 1913. 32.
[9]) B. 44. 2765.

Bruchstücken erhalten wird, so liegen bei der schon kurz angeführten, von Piloty entdeckten Hämatopyrrolidinsäure, welche die andere Hälfte dieses Moleküls repräsentiert, die Verhältnisse wesentlich ungünstiger. Bei ihrer Beurteilung fällt besonders erschwerend ins Gewicht, daß sie in kristallisiertem Zustande bisher nicht erhalten wurde und auch ihre Fällungen mit Pikrinsäure amorpher Natur sind.[10])

Da war es nun ein außerordentlich glücklicher Gedanke, in diesem Zusammenhange auch die Gallenfarbstoffe in das Bereich der Forschungen über den Blutfarbstoff zu ziehen. Hierbei kam Piloty auf die Annahme zurück, daß rote Blutkörperchen in der Leber zugrunde gehen, und er hoffte daher, in den Gallensteinen auf direkte Abbauprodukte des Blutfarbstoffes oder auf Körper zu stoßen, die indirekt durch Abbau und Wiederaufbau aus diesem entstanden wären. Hatte doch Küster[11]) bereits, wenn nicht bewiesen, so doch wahrscheinlich gemacht, daß Pyrrole die Bausteine auch des Gallenfarbstoffes sind, indem er wie aus Hämatoporphyrin so auch aus Bilirubin Hämatinsäuren gewann. In der Tat gelang es Piloty und Thannhauser,[12]) aus dem Bilirubin durch Reduktion einen Körper zu isolieren, den sie Bilinsäure nannten und der vollkommen der Hämatopyrrolidinsäure entsprach, durch seine Fähigkeit zu kristallisieren sich aber auf das glücklichste von dieser unterschied.

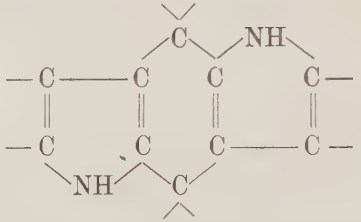
Wie bei der Reduktion des Hämatoporphyrins als Bindeglied zwischen diesem und der Hämatopyrrolidinsäure ein gelbroter Farbstoff zu beobachten war,[13]) so ergab die gelinde Oxydation der Bilinsäure die kristallisierte zitronengelbe Dehydrobilinsäure.[14]) Wie durch mehrfach verbesserte Oxydation aus der Hämatopyrrolidinsäure neben Hämatinsäure auch Methyläthyl-maleïnimid erhalten wurde,[15]) so lieferte die gleichen Produkte auch die energische Oxydation der Bilinsäure (l. c.). Wie

---

[10]) Piloty u. Hirsch, B. 45. 2596.
[11]) Zeitschr. f. physiol. Ch. 59. 63; B. 35. 1268.
[12]) A. 390. 191.
[13]) A. 366. 237.
[14]) B. 45. 2393.
[15]) A. 390. 191.

endlich dort durch Kalischmelze eine glatte Spaltung des Moleküls in „Hämopyrrol“, α-β-Dimethyl-pyrrol und Essigsäure zu bewirken war,[16]) so waren hier neben Essigsäure Pyrrolverbindungen die Produkte dieser Reaktion (l. c.).

Schon bevor diese Beziehungen und Zusammenhänge geklärt waren, hatte Piloty aus rein theoretischen Erwägungen[17]) die Ansicht ausgesprochen, daß im Molekül des Blutfarbstoffes und seiner Verwandten ein dem Anthracen analoges, aus Pyrrolderivaten aufgebautes Gerüst anzunehmen sei, dem die folgende Form zukäme:

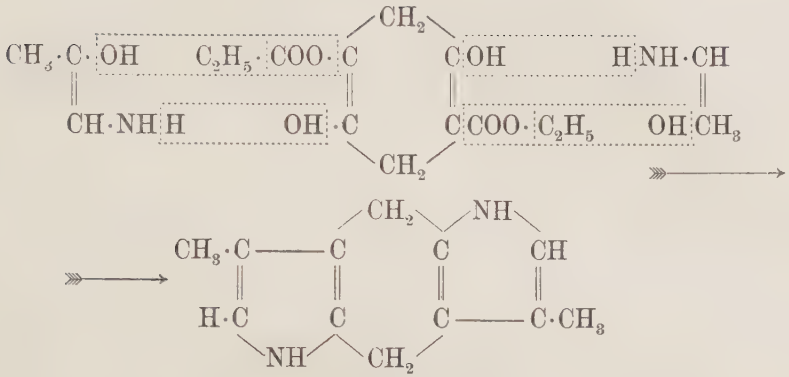


Eine derartige Konfiguration sollte in erster Linie den großen Unterschied im Wasserstoffgehalt des Hämatoporphyrins und seiner Bruchstücke erklären, der zu der Annahme geschlossener Ringssysteme zwang, andererseits sollte sie die Farbstoffnatur jener physiologischen Farbstoffe zurückführen auf den Typus der gefärbten Abkömmlinge des Anthrachinons. Damals bereits unternahm es Piloty, durch Kondensation von Succinylobernsteinsäureester mit dem Amidoaceton zu einem Körper der beschriebenen Struktur zu gelangen. Allein seine wichtige Entdeckung der Kondensation von Homologen des Acetessigesters mit Amidoketonen durch Alkali zu Pyrrolderivaten, welche die Synthesen von Knorr vervollständigte und sich in der Folgezeit so fruchtbar erwies, führte in diesem besonderen Falle leider zu nur bescheidenen Resultaten. Weil das damals in nur geringer Menge gewonnene „Dimethyl-dihydro-pyrrindol“ trotz seiner etwas problematischen Natur jedoch ein Vorläufer der Pyrranthracene dieser Arbeit ist, sei seine Bildungsweise in folgendem Schema veranschaulicht:

---

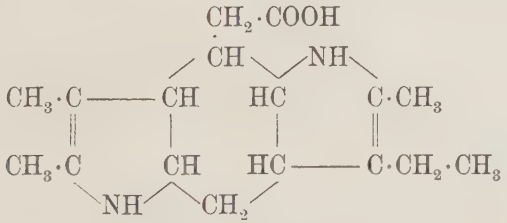
[16]) A. 377. 323.

[17]) B. 43. 489.

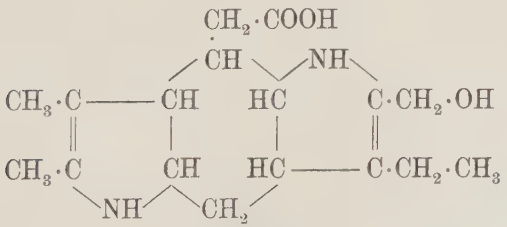


„Dimethyl-dihydro-pyrrindol“.

Das „Dihydro-pyrrindol“ — so meinte Piloty —, vielleicht auch das „Pyrrindol“ selbst, das Analogon des Anthracens, sei die Muttersubstanz der Hämatopyrrolidincarbonsäure. Und als er diese zunächst auf theoretischer Spekulation beruhende Anschauung im besten Einklang fand mit den praktischen Ergebnissen seiner Forschungen, wählte er — durch neue Erkenntnis wiederholt zu Retouchen genötigt — folgende Formelbilder als schließlichen Ausdruck für die Hämatopyrrolidin- und die Bilinsäure:

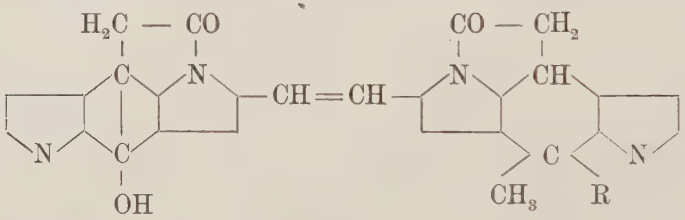


Hämatopyrrolidinsäure.



Bilinsäure.

An diesen festen Kern der Hämatopyrrolidinsäure, welcher auch einer energischen Reduktion widersteht, muß nun — so folgerte Piloty weiter — die zweite Hälfte des Hämatoporphyrinmoleküls, in einem ähnlichen, aber nicht gleichen Komplexe vereinigt, gebunden sein.[18]) Er diskutierte die Art dieses Komplexes in mehreren Formeln, die er ausdrücklich einzig und allein als Arbeitshypothesen bewertete und bewertet haben wollte. Nachdem es ihm gelungen war, in Gemeinschaft mit Dormann die sauren Spaltstücke des Hämins um ein Homologes der Phonopyrrolcarbonsäure, die Xanthopyrrolcarbonsäure zu bereichern,[19]) baute er seine Formel aus, wie es dieser neue Befund zu erfordern schien, und so glaubte er denn schließlich in folgendem Schema eine Formulierung gefunden, die dem Wesen des Hämatoporphyrins gerecht wird:



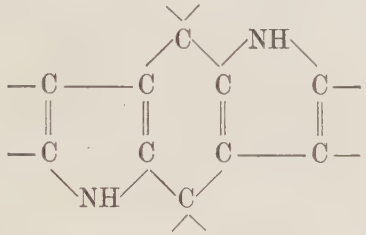
Eine Kritik solcher und ähnlicher Spekulationen bedurfte der Vergleichensmöglichkeit mit synthetischem Material. Dieses Material zu beschaffen, war die Aufgabe der vorliegenden Arbeit. — Das gesteckte Ziel wurde erreicht.

---

[18]) A. 377. 361.
[19]) A. 388. 318.

Ergebnisse der vorliegenden Arbeit.

Die Frage: Kommt die Konfiguration



die den in dieser Arbeit beschriebenen Derivaten des Pyrranthracens zugrunde liegt, für den Bau des Hämatoporphyrins in Betracht? muß in folgendem Sinne beantwortet werden:

Diese Konfiguration ist nicht nur möglich, sondern sehr wahrscheinlich für den Teil des Hämatoporphyrinmoleküls, der gegen Reduktionsmittel resistent ist und durch die Hämatopyrrolidinsäure repräsentiert wird; sie ist sehr wahrscheinlich für das entsprechende Spaltstück des Bilirubins, die Bilinsäure. Es wurden Körper erhalten und Erscheinungen beobachtet, die in vielen Beziehungen lebhaft an diese komplizierten Abbauprodukte des Blutfarbstoffes und des ihm verwandten Gallenfarbstoffes erinnern, so daß die Hoffnung besteht, in nicht zu ferner Zukunft durch Synthese zu diesen wichtigen Verbindungen selbst zu gelangen.

Dagegen ist die Annahme obiger Konfiguration oder einer nur unwesentlich von ihr verschiedenen nicht aufrechtzuerhalten für den Teil des Hämatoporphyrinmoleküls, der durch Reduktion in kleinsten und letzten Spaltstücken erhalten wird.

Aber auch losgelöst von den großen Beziehungen zu Blutfarbstoff und seinen Verwandten hat das durch die vorliegenden

Synthesen der Weiterbearbeitung erschlossene neue heterozyklische Ringsystem der Pyrranthracene allen Anspruch auf Beachtung. Seine schönen Repräsentanten fordern sowohl Interesse durch die weitgehenden Analogien mit den Abkömmlingen des Anthracens, als auch durch Eigenschaften, die ihnen eigentümlich sind und sie von jenen unterscheiden.

Die ziemlich breit angelegten Untersuchungen, die den Synthesen von Pyrranthracenderivaten vorarbeiteten, sowie die Untersuchungen über Zwischen- und Nebenprodukte bei diesen Synthesen selbst erbrachten außerdem ein reiches Material über das wichtige α-β-Dimethylpyrrol und seine einfachen Derivate, welches wiederholt zu nützlichen Vergleichen mit analytischem Material herangezogen werden konnte. Erwähnt sei die Synthese des hypothetischen „Hämopyrrol e“ und die Darstellung abnorm zusammengesetzter und gefärbter Pikrate.

Allgemeiner Teil.

Das α-β-Dimethyl-pyrrol, die eigentliche Grundsubstanz aller der im folgenden zu beschreibenden Körper, wurde von Dennstedt[1]) neben dem α-α'-Dimethyl-pyrrol im Dippelschen Knochenöle aufgefunden. Es wurde erkannt an seinem Vermögen, unter dem Einflusse gasförmiger Salzsäure eine Bisverbindung zu liefern, aus welcher beim Stehen mit verdünnter Schwefelsäure das α-β-3-4-Tetramethyl-indol entstand. Auch gelang es, die α-Acetylverbindung dieses Dimethylpyrrols als ein zähflüssiges Öl zu isolieren.

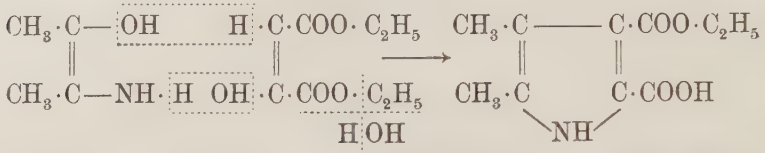
Bedeutung jedoch gewann das α-β-Dimethyl-pyrrol erst, nachdem es Piloty[2]) durch Kalischmelze der Hämatopyrrolidinsäure bei ziemlich hoher Temperatur und später durch die gleiche Operation auch aus Bilirubin[3]) erhalten hatte. Ihm gelang es auch in Gemeinschaft mit P. Hirsch,[4]) dieses Pyrrolhomologe durch Kondensation von Amidobutanon mit Oxalessigester in alkalischer Lösung zunächst in Gestalt eines einfachen Derivates synthetisch darzustellen, doch konnten die damals erzielten Ausbeuten im Hinblick auf die nunmehrige Wichtigkeit dieses Körpers für weitere Synthesen nicht genügen.

Ich sah mich daher zunächst vor die Aufgabe gestellt, diese Ausbeuten nach Möglichkeit zu heben, und kam denn auch schließlich zu Resultaten, die mit Rücksicht auf die Häufung ungünstiger Momente bei dieser Kondensation wohl befriedigen mußten. Nicht nur sind Amidobutanon und Oxalessigester außerordentlich empfindlich gegen Alkali, sondern der letztere muß

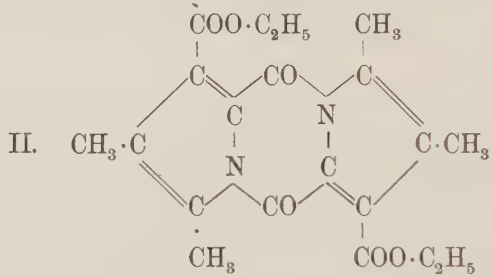
---

[1]) B. 22. 1922.
[2]) A. 377. 323.
[3]) Piloty u. Thannhauser, A. 390. 191.
[4]) Hirsch, Diss. München 1912. 50.

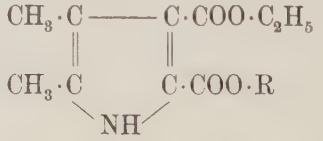
auch in der unstabilen Form des Oxymaleïnsäureesters vorliegen, sofern man die Enolformen der beiden Komponenten als die reagierenden betrachtet:

I. 

Wie die Formel veranschaulicht, wird durch Kondensation von Amidobutanon und Oxalessigester unter gleichzeitiger teilweiser Verseifung die α-β-Dimethyl-pyrrol-α'-carboxy-β'-carboxäthyl-estersäure (I) erhalten. Ihre Konstitution als α-Pyrrolcarbonsäure[5]) wurde bewiesen durch die Bildung des Tetramethyl-pyrocoll-dicarbonsäure-esters (II)

II. 

ein Befund, der mit einiger Wahrscheinlichkeit vorauszusagen war, da auch bei der Verseifung des Oxalessigesters zur Oxalessigestersäure[6]) die partielle Verseifung am Oxalsäurerest stattfindet. In dem hier vorliegenden Falle kann also diese Verseifung des Oxalessigesters der Kondensation zum Pyrrolderivat vorausgehen, oder aber der zunächst entstandene Pyrroldicarbonsäure-diäthyl-ester (III: R = Äthyl)

III. 

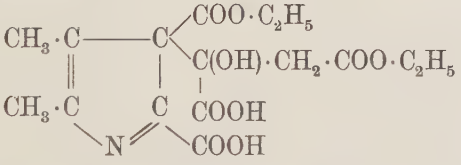
---

[5]) Magnanini, B. 21. 2874.
[6]) Wislicenus, A. 246. 323.

wird nachträglich zu der Estersäure (I) verseift. In der Tat konnte ich mich überzeugen, daß solche Ester der Dicarbonsäure ebenso leicht durch gelinde Einwirkung von Alkali in die Estersäure zurückverwandelt werden, als sie aus deren Kalisalz mittels Dialkylsulfats zu gewinnen sind.

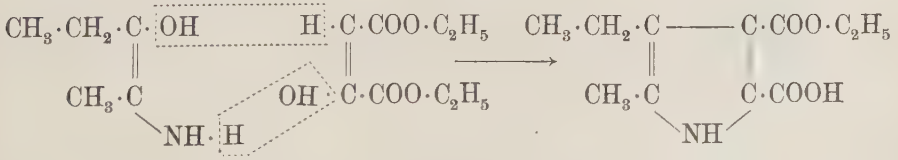
Der Ersatz des Oxalessigsäure-diäthyl-esters durch die nach der Vorschrift von Wislicenus (l. c.) dargestellte Oxalessigestersäure bei dieser Kondensation verbesserte deren Resultate keineswegs in dem erhofften Maße, daß die schlechte Ausbeute an Oxalessigestersäure in Kauf zu nehmen wäre. Vielmehr entstand hier unter diesen Bedingungen ein auch zuvor schon beobachtetes Pyrrolderivat als Nebenprodukt in größerer Menge, indem sich ein zweites Molekül der Oxalessigestersäure an der Kondensation beteiligte. Die Konstitution dieses Körpers, der den Namen Aphaninestersäure erhielt, blieb unaufgeklärt. Auch sei es dahingestellt, ob eine Aldolkondensation zweier Moleküle der Oxalessigestersäure, ähnlich derjenigen, wie sie bei dem Oxalessigester selbst durch Kaliumacetat bewirkt wird,[7]) vor der Kondensation mit Amidobutanon stattfindet, oder ob sich mit der zunächst gebildeten Pyrrolestersäure sekundär ein weiteres Molekül Oxalessigestersäure vereinigt, etwa zu einer Verbindung von folgender Struktur:

IV.



Die Verwendung des Oxalessigsäure-monoäthylesters an Stelle des Diäthylesters, die hier also keine nennenswerte Verbesserung bedeutete, hatte aber bei den Kondensationen mit dem nächsthöheren Homologen des Amidobutanons

V.



[7]) Claisen, B. 24. 120; Wislicenus, A. 295. 347.

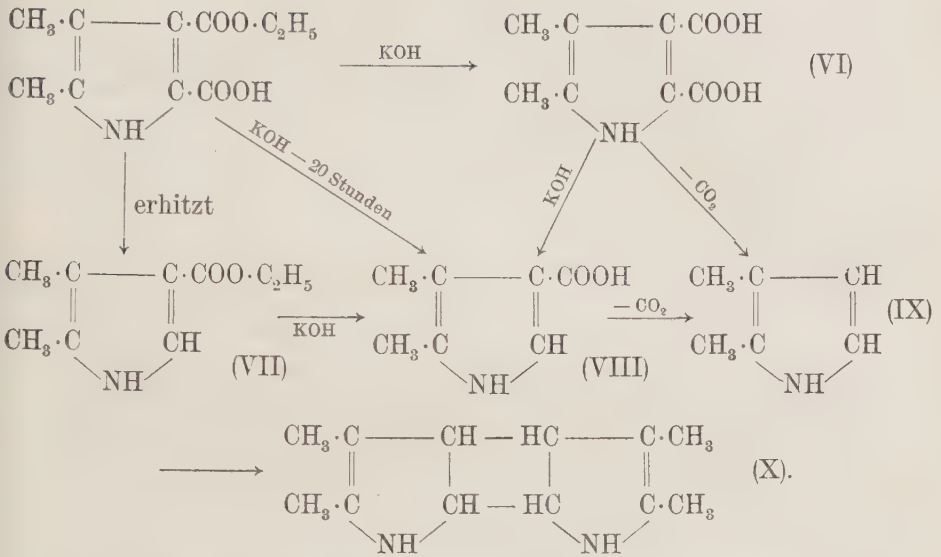
die ich zum ersten Male ausführte und die später dann von Piloty und Blömer[8]) in dem beschriebenen Sinne ausgearbeitet wurden, den besten Erfolg.

Die gelinde Verseifung der α-β-Dimethyl-pyrrol-α'-carboxy-β'-carboxäthyl-estersäure (I) lieferte die α-β-Dimethyl-pyrrol-α'-β'-dicarbonsäure (VI), der ich bisher aber nicht das Interesse zuwenden konnte, das ihr als der ersten Ortho-pyrrol-phtalsäure zukommt. So konnte ich aus ihr direkt ein Fluoresceïn in Substanz noch nicht erhalten, da sie sich als zu empfindlich erwies gegen höhere Temperaturen oder aggressive wasserentziehende Mittel, die milde wirkende Oxalsäure als solches aber nicht in Betracht kam. Die hier in Frage stehenden Pyrrolderivate werden nämlich durch schmelzende Oxalsäure in Farbstoffe verwandelt, die aber nicht — nach Analogie etwa mit dem aus Carbazol unter gleichen Bedingungen entstehenden Carbazolblau — als Tripyrrylmethanfarbstoffe anzusprechen sind, sondern der spektroskopischen Untersuchung nach den von Piloty, Stock und Dormann[9]) in neuester Zeit entdeckten Dipyrrylmethanderivaten nahezustehen scheinen. Bei den auf Darstellung des Fluoresceïns der Pyrrolphtalsäure hinzielenden Versuchen wurde aber doch eine nach dem Alkalischmachen der sauren Lösungen eintretende ziemlich starke grüne Fluoreszenz beobachtet, die auf die Bildung dieses Fluoresceïns in geringer Menge schließen ließ.

Die 20stündige Verseifung der α-β-Dimethyl-pyrrol-α'-carboxy-β'-carboxäthyl-estersäure (I) führte bereits Piloty und Hirsch (l. c.) zu der α-β-Dimethyl-pyrrol-β'-carbonsäure (VIII). Die Hauptmenge der hierbei aufgewandten Energie wird aber nur gebraucht zur Elimination der α-Carboxylgruppe der Estersäure, welchen Zweck man weit besser durch Erhitzen der letzteren über ihren Schmelzpunkt erreicht. Der so zunächst gewonnene α-β-Dimethyl-pyrrol-β'-carbonsäureester (VII) gibt dann durch nur kurze Verseifung die wichtige β-Pyrrol-carbonsäure:

---

[8]) Blömer, Diss. München 1913.
[9]) B. 47. 400.

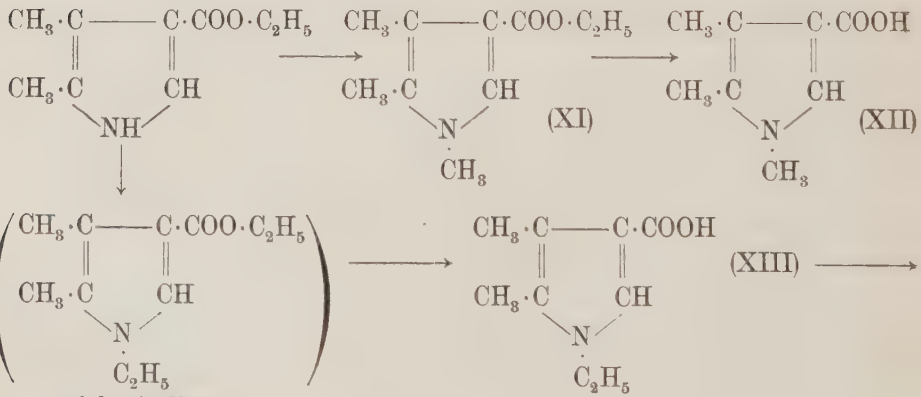


Durch trockene Destillation der α-β-Dimethyl-pyrrol-β'-carbonsäure im Kohlensäurestrom wird dann das freie α-β-Dimethylpyrrol (IX) erhalten, welches sich bereits bei dieser Operation zum Teil zu dem Bis-α-β-Dimethyl-pyrrol (X) polymerisiert. Die Neigung zur Polymerisation, die bei anderen, besonders einseitig substituierten Pyrrolderivaten ebenfalls beobachtet wird, ist für das α-β-Dimethyl-pyrrol ganz besonders charakteristisch und erinnert — wie mehrfach auch gewisse andere Eigenschaften[10]) — an das Cyclopentadiën. Nicht nur durch gasförmige Salzsäure wird in bekannter Weise die Bisverbindung erhalten, sondern auch die schwache Pikrinsäure liefert bereits das Pikrat des polymeren Pyrrols. Diese anormale Pikratbildung wurde von Piloty und Thannhauser[11]) an dem bei der Aufspaltung von Bilirubin gewonnenen α-β-Dimethylpyrrol zum ersten Male beobachtet und durch den Vergleich mit meinem synthetischen Produkt bestätigt. Auch mein synthetisches α-β-Dimethylpyrrol selbst und seine freie Bisverbindung dienten damals zur Identifizierung des analytischen Materials.

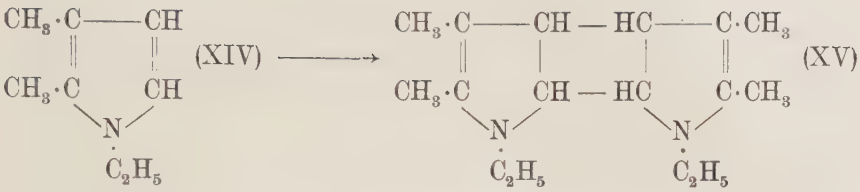
[10]) vgl. Piloty, Stock und Dormann, B. 47. 400.
[11]) A. 390. 201.

Das Bis-α-β-Dimethyl-pyrrol wurde auch von Piloty und Stock[12]) zu erwünschtem Vergleiche herangezogen, als diesen Forschern die Isolierung eines Öles aus dem Hämopyrrolgemisch gelungen war, dem unzweifelhaft der Charakter eines Bis-pyrroles zukam. Die zinnoberrote Farbe des Pikrates dieser Verbindung veranlaßte ihre Entdecker, ihr die Struktur eines polymeren N-äthyl-α-β-dimethyl-pyrroles (XIV) zuzusprechen, und es schien ein leichtes, durch Synthese dieses „Hämopyrrols e“ ihre Annahme zu prüfen.

Nachdem Versuche, aus der Kaliumverbindung des α-β-Dimethyl-pyrrols selbst und Jodäthyl ein einheitliches Produkt zu gewinnen, nicht von Erfolg gewesen waren, führte ein Umweg desto sicherer zum Ziel. Die Kaliumverbindung des α-β-Dimethyl-pyrrol-β'-carbonsäure-esters (VII) wurde mit Diäthylsulfat umgesetzt, der gewonnene N-äthyl-pyrrol-ester verseift und aus der entstandenen Säure durch trockene Destillation das Pyrrol dargestellt. In gleicher Weise lieferte die Umsetzung mit Methylsulfat N-methylierte Pyrrolderivate. Zu derartigen Umsetzungen in der Pyrrolreihe wurden Dialkylsulfate meines Wissens von mir zum ersten Male angewandt. Folgendes Schema veranschaulicht den Verlauf dieser Operationen und die so gewonnenen neuen Substanzen:



[12]) A. 392. 223.



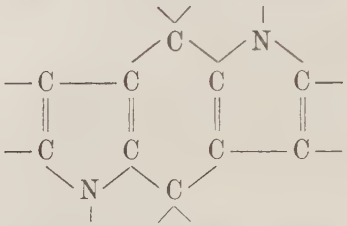
Hämopyrrol e? Bis-hämopyrrol e?

Das N-äthyl-α-β-dimethylpyrrol (XIV), welches identisch sein sollte mit dem hypothetischen Hämopyrrol e von Piloty und Stock (l. c.) wurde durch gasförmige Salzsäure in eitelätherischer Lösung in das salzsaure Bis-N-äthyl-α-β-Dimethylpyrrol (XV) verwandelt, und in der Tat zeigten die Fällungen der in Freiheit gesetzten Base mit Pikrinsäure eine ähnliche rote Farbe wie das Pikrat des Bis-hämopyrrol e. Leider aber glückte es nicht, die erhaltenen Pikratfällungen durch Umkristallisation zu reinigen, so daß der Beweis für die Identität dieses synthetischen Produktes mit dem analytischen nicht zu erbringen war.

Mit Rücksicht auf das eigentümliche Pikrat des Hämopyrrol e richtete ich aber weiterhin ein besonderes Augenmerk auf die Pikrate der im vorstehenden angeführten Pyrrolcarbonsäuren und -säureester, bei denen ich Gelegenheit hatte, anormale Eigenschaften und Färbungen zu beobachten, und konnte konstatieren, daß auch dreifach und vierfach am Kohlenstoff substituierte Pyrrolderivate befähigt sind, Pikrate von Bisverbindungen zu liefern, daß aber diese Abweichungen in Farbe und Zusammensetzung einen scheinbar zufälligen Charakter tragen. Besonders die Pikrate von ungewöhnlicher Färbung erwiesen sich als außerordentlich labile Verbindungen, wie ich dies vor allem an der roten Verbindung der α-β-Dimethyl-pyrrol-β'-carbonsäure (VIII) mit Pikrinsäure zeigen konnte.

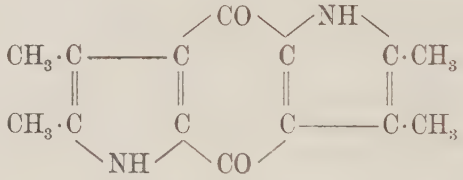
Nachdem ich durch die bisher skizzierten Vorarbeiten in den Besitz geeigneter Pyrrolmonocarbonsäuren und einer o-Pyrrol-dicarbonsäure gelangt war, konnte ich nun auch daran denken, auf Wegen, wie sie von der Benzoësäure und o-Phtalsäure zu Anthrachinon und Anthracen führen, mein

eigentliches Ziel anzustreben — die Synthese von Körpern der folgenden wiederholt schon angeführten Konfiguration:



Bei meinen ersten Versuchen in dieser Richtung zeigte sich bald, daß die Anwendung wasserentziehender Agenzien, die zugleich auch den Charakter von Oxydationsmitteln besitzen, zu vermeiden war, da sie die Bildung von Farbstoffen bewirkten. Dagegen lieferte die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die α-β-Dimethyl-pyrrol-β'-carbonsäure (VIII) als ersten wohlcharakterisierten Vertreter der gesuchten neuen Körperklasse das Tetramethyl-pyrr-anthrachinon

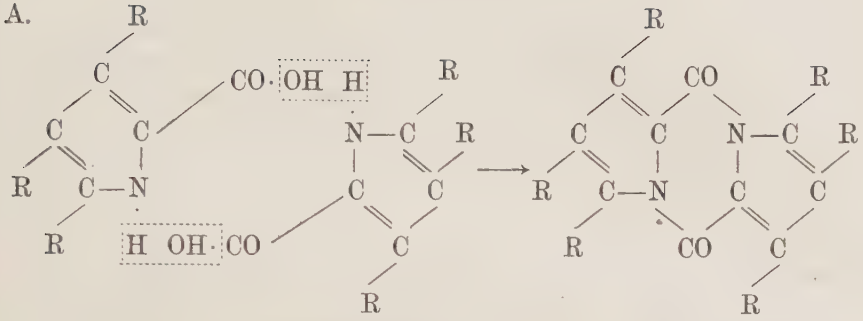
(XVI)



welcher Name der anfänglichen Bezeichnung „Pyrr-indochinon“ vorgezogen wurde, als mehr und mehr die Analogien zwischen der erschlossenen Körperreihe mit den Verwandten des Anthrachinons und Anthracens zutage traten.

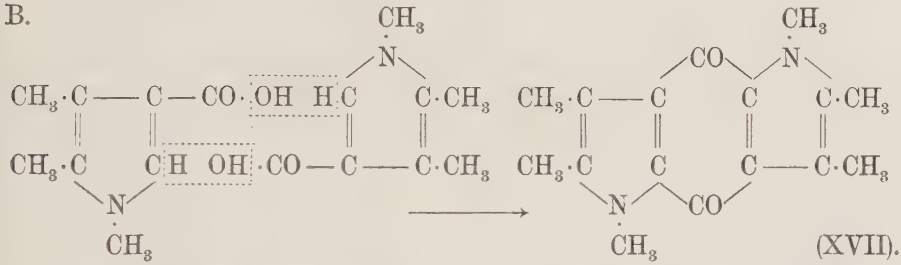
Wie also die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf α-Pyrrolcarbonsäuren zu Imidoanhydriden, den Pyrokollen, führt (l. c.), so entstehen unter den gleichen Bedingungen auf ähnliche Weise aus den β-Pyrrolcarbonsäuren mit freier gleichseitiger α-Stelle die Pyrranthrachinone:

A.



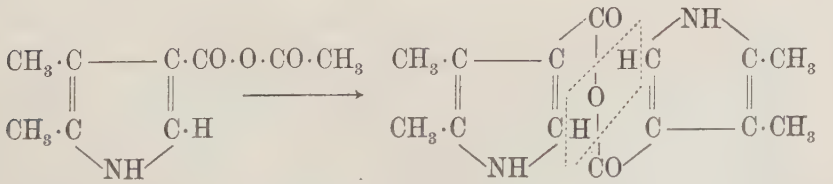
2-Mol. α-Pyrrolcarbonsäure Pyrokoll

B.



2 Mol. β'-Pyrrolcarbonsäure Hexamethyl-pyrranthrachinon (XVII).

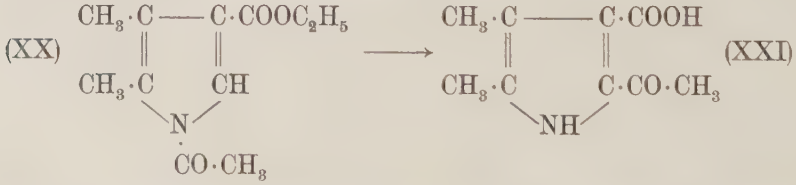
Ich habe nun weiter den Mechanismus dieser Chinonbildung studiert und die gewonnene Einsicht benutzt zur Ausarbeitung vollkommenerer Methoden. Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die α-β-Dimethyl-pyrrol-β'-carbonsäure entstehen außer dem Tetramethylpyrranthrachinon mehrere Körper, die als Zwischenprodukte bei der Chinonbildung in Betracht kommen, neben anderen, welche für dieselbe verloren sind. Als Zwischenprodukt konnte ich fassen das α-β-Dimethyl-pyrrol-β'-carbon-essigsäure-anhydrid (XVIII)



(XVIII) (XIX)

welches sich wie die gemischten Anhydride der aromatischen Reihe verhält, nämlich beim Erhitzen zerfällt in die einfachen Anhydride der beiden Säuren. Das Anhydrid der α-β-Dimethyl-pyrrol-β'-carbonsäure (XIX) liefert dann beim Erhitzen oder unter dem Einflusse wasserentziehender Mittel mit Leichtigkeit das Chinon (XVI).

Die Nebenprodukte machen einen sehr großen Teil der Reaktionsmasse aus, eine Menge, die bei der Verarbeitung der N-α-β-tri-methyl-pyrrol-β'-carbonsäure (XII) noch erheblich auf Kosten der Chinonbildung zunimmt. Ihrer großen Löslichkeit wegen konnten sie aus den durch die zerstörende Wirkung des Essigsäureanhydrides stark verunreinigten Mutterlaugen in ganz reinem Zustande nicht isoliert werden. Die Leichtigkeit jedoch, mit der aus ihnen durch Alkali in der Kälte und selbst durch Kochen mit Wasser die angewandten Pyrrolcarbonsäuren zu regenerieren sind, spricht dafür, daß — neben wenig N-acetylverbindungen — vielleicht Substanzen vorliegen, die durch Wasserentzug aus mehreren Molekülen des gemischten Anhydrides (XVIII) entstanden sind. Auch ein Ersatz des α-Methinwasserstoffes der Carbonsäuren, wie er unter den obwaltenden Umständen möglich wäre, würde der Chinonbildung schädlich sein, denn ich habe konstatieren können, daß die α-β-Dimethyl-pyrrol-α'-acetyl-β'-carbonsäure (XXI), die ich durch Umlagerung des N-acetyl-α-β-Dimethyl-pyrrol-β'-carbonsäureesters (XX) und Verseifung des Reaktionsproduktes erhielt



nicht befähigt ist, durch Abspaltung von Essigsäure in Chinon überzugehen. Derartige C-acetylverbindungen wurden übrigens nicht unter den Nebenprodukten bei der Chinonbildung mittels Essigsäureanhydrides gefunden.

Wie das gemischte Anhydrid der α-β-Dimethyl-pyrrol-β'-carbon-

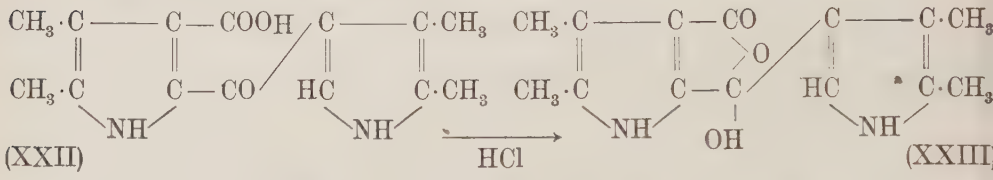
säure mit der Essigsäure, so gibt auch dasjenige mit der Benzoësäure beim Erhitzen Chinon.

Nachdem also das Studium der Reaktion, die bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die β-Pyrrolcarbonsäuren mit freier gleichseitiger α-Stelle zu den Pyrranthrachinonen führt, gelehrt hatte, daß es die Anhydride der Carbonsäuren sind, die durch Abgabe von Wasser leicht und quantitativ die Chinone geben, erwuchs nunmehr die Aufgabe, diese Anhydride — somit also die Säurechloride — mit guten Ausbeuten herzustellen, und dies um so mehr, als zu erwarten stand, daß die Säurechloride sich durch Abspaltung von Salzsäure direkt würden in die Chinone überführen lassen. Diese Annahme fand so sehr ihre Bestätigung, daß es überhaupt nicht gelang, die Säurechloride zu isolieren, sondern sogleich die Chinone mit guten Ausbeuten erhalten wurden.

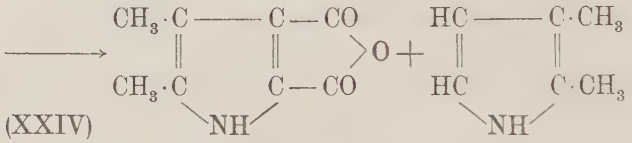
Bei der Einwirkung der berechneten Menge Phosphorpentachlorid auf die absolut trockene α-β-Dimethyl-pyrrol-β'-carbonsäure kann in der zunächst verflüssigten Reaktionsmasse das Säurechlorid als vorliegend angesehen werden. Im Verlaufe von wenigen Minuten aber erhärtet diese Masse unter spontaner Abgabe von Salzsäure zu Chinon. Wird dagegen die Einwirkung des Pentachlorids durch geeignete Mittel gemäßigt, wie es nötig ist, um gute Ausbeuten zu erzielen, so tritt eine Verflüssigung überhaupt nicht ein, und das Zwischenprodukt des deutlich in zwei Phasen verlaufenden Prozesses ist auch hier das Anhydrid der Carbonsäure.

Als das geeignetste Reagenz, durch welches die Überführung der β-Pyrrolcarbonsäuren in die Pyrranthrachinone in allereinfachster Weise bewerkstelligt wird, erwies sich indessen schließlich das Phosphortrichlorid. Das Rohchinon wird auf diese Weise absolut rein erhalten, und die Ausbeuten sind vorzüglich. Auch der geringe Rest des angewandten Ausgangsmaterials wird bei dieser Methode in Gestalt eines wohldefinierten Nebenproduktes zurückgewonnen, das durch seine hervorragende Kristallisationsfähigkeit ausgezeichnet ist und seiner zitronengelben Farbe wegen besonderes Interesse verdient. Es ist löslich in Säuren mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Alkali

verschwindet und durch erneutes Ansäuern wiederhergestellt wird. Es zersetzt sich beim Erhitzen, wobei der Geruch nach Dimethylpyrrol auftritt und eine rotangefärbte Schmelze hinterbleibt. Seine nähere Untersuchung war aus Mangel an Material nicht möglich. Ich halte es aber für wahrscheinlich, daß in diesem Körper eine Ortho-pyrroyl-pyrrolcarbonsäure (XXII), ein Analogon der Benzoyl-benzoësäure, vorliegt, welche infolge des kondensierenden Einflusses der bei ihrer Bildung reichlich vorhandenen Salzsäure als Lakton (XXIII) erhalten wird, wie ja auch die Benzoyl-benzoësäure mit Essigsäureanhydrid das Acetyl ihrer Laktonform liefert[13]):



(XXII) (XXIII)



(XXIV)

Das durch Erhitzen neben Dimethylpyrrol entstehende feste Produkt wäre dann das α-β-Dimethyl-pyrrol-phtalsäureanhydrid (XXIV).

Das Tetramethylpyrrantrachinon (XVI), dessen ich mich bei der überwiegenden Mehrzahl meiner Untersuchungen bediente, war seiner ganz außerordentlich schweren Löslichkeit und seiner Unschmelzbarkeit wegen in vielen Fällen nicht eben ein günstiges Studienmaterial zu nennen. Es schien daher wichtig zu untersuchen, ob der Einfluß von Substituenten an den beiden Stickstoffatomen zur Gewinnung leichter löslicher und also reaktionsfähigerer Chinone nutzbar zu machen wäre. Ich stellte zu diesem Zwecke auch das Hexamethyl-pyrranthrachinon (XVII) her und fand meine Erwartungen vollauf bestätigt. Einige

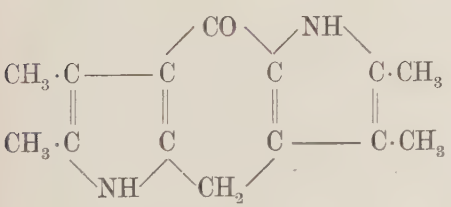
[13]) B. 14. 1865; C. 1900 I. 260.

weitere Beiträge zur Kenntnis solcher Pyrranthrachinone lieferte A. Blömer (l. c.).

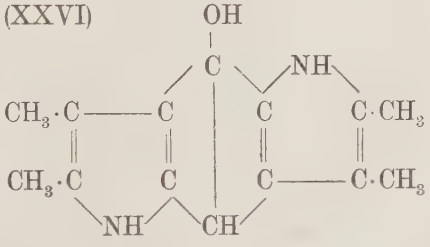
Aus obigen Beschreibungen der Pyrranthrachinonsynthesen geht hervor, wie sehr dieselben an die Kernsynthesen des Anthrachinons und seiner Verwandten erinnern. Wie aus Benzoylbenzoësäure[14]) und damit letzten Endes aus der Benzoësäure selbst — wie vor allem aus substituierten Benzoësäuren[15]) durch den Entzug von Wasser Anthrachinon oder Derivate desselben entstehen, so bilden sich aus den β-Pyrrolcarbonsäuren mit freier α-Stelle, wenn auch über anders geartete Zwischenprodukte hinweg, die Pyrranthrachinone. Wie z. B. aus Benzylchlorid durch Salzsäureabspaltung unter dem Einflusse von Aluminiumchlorid Dihydroanthracen[16]) erhalten wird, so geben die β-Pyrrolcarbonsäuren, begünstigt durch die große Beweglichkeit ihres α-Methinwasserstoffatomes, mit Leichtigkeit über ihre Chloride die Pyrranthrachinone.

Aber auch Produkte der Reduktion, soweit ich darüber berichten kann, zeigen Analogien mit Reduktionsprodukten des Anthrachinons. So erhielt ich durch Reduktion meiner Pyrranthrachinone mit Eisessig und Zinkstaub Verbindungen, die den unter gleichen Bedingungen aus Anthrachinon sich bildenden Körpern[17]) entsprechen, z. B. das Tetramethyl-pyrranthron (XXV) und das Tetramethyl-pyrranthranol (XXVI).

(XXV)



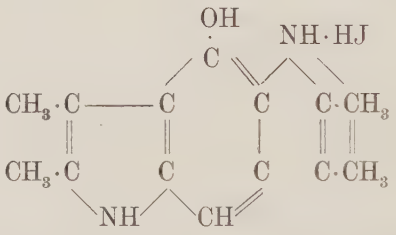
(XXVI)



[14]) Behr u. v. Dorp, B. 7. 578.
[15]) Liebermann u. Kostanecki, A. 240. 261.
[16]) Richter, Chemie der Kohlenstoffverbindungen II. 670.
[17]) A. 379. 55; C. 1908 II. 1218.

Bei diesen beiden Substanzen ist der große Unterschied in ihrer Löslichkeit besonders bemerkenswert, der ihre Trennung gestattet.

Während aber aus Anthrachinon die analogen Produkte auch erhalten werden durch kurze und gelinde Einwirkung von Jodwasserstoff in offenem Gefäße,[18]) entsteht aus Pyrranthrachinon unter ähnlichen Verhältnissen zunächst ein intensiv gelb gefärbter jodhaltiger Körper. Derselbe ist nur in trockenem Zustande und auch dann nur wenig luftbeständig. Besonders seine Lösungen färben sich rasch und tief dunkel, und die aus ihnen zu erhaltenden braungelben bis schwarzbraunen Kristallisationen stellen bereits mehr oder weniger stark veränderte Produkte dar. Die Leichtigkeit, mit der diesem gelben Jodkörper Jodwasserstoff zu entnehmen ist, läßt ihn aber unzweifelhaft als ein jodwasserstoffsaures Salz erkennen, und die folgende Formulierung



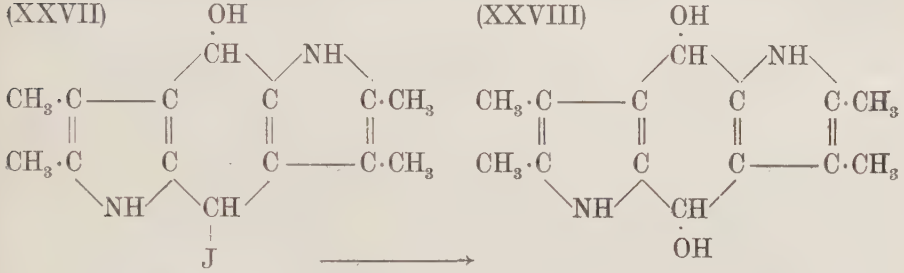
deren orthochinoïde Struktur die Farbe und deren Pyrrolinring die Basizität zur Genüge erklärt, würde auch der Tatsache gerecht werden, daß aus diesem Körper durch heißes Pyridin das durch seine Schwerlöslichkeit ausgezeichnete Tetramethylpyrranthron (XXV) entsteht. Nach dieser Auffassung läge diesem Körper zudem ein ähnliches System konjugierter Doppelbindungen zugrunde, wie es Piloty für die gefärbte Dehydrobilinsäure für wahrscheinlich hält.[19])

Da aber durch kurze Einwirkung von Kupferpulver auf das gelbe Reduktionsprodukt in Alkohol eine in höchster Intensi-

---

[18]) A. 212. 5.
[19]) B. 45. 2393.

tät rein blau fluoreszierende Lösung erhalten wird, aus der beim Einengen das bereits durch Reduktion von Tetramethylpyrranthrachinon mit Zink und Eisessig gewonnene Anthranol (XXVI) kristallisiert, dessen alkoholische Lösungen an sich nur schwache Fluoreszenz aufweisen, so muß die Bildung des gelben Jodkörpers erklärt werden durch Addition von Jodwassertoff an die Mesobindung des Pyrranthranols (XXVII).



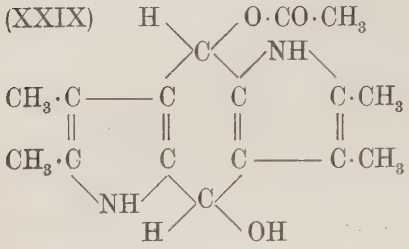
Dieser Körper muß sonach angesprochen werden als das einfache Derivat eines Reduktionsproduktes, dessen Analogon in der Anthrachinonreihe nicht bekannt ist, nämlich als das jodwasserstoffsaure Salz des Dihydro-pyrranthrahydrochinons (XXVIII), welches in der intensiv fluoreszierenden alkoholischen Lösung anzunehmen ist und aus dem durch Wasseraustritt das Anthranol entsteht.

Die intensive gelbe Farbe dieses Produktes ist nicht etwa eine Folge seines Jodgehaltes, sondern sie ist für alle Salze des Dihydro-pyrranthra-hydrochinons charakteristisch. Dieselben kristallisieren leicht aus den angesäuerten konzentrierten alkoholischen Lösungen des Pyrranthranols, in der Regel in grünstichiggelben Nadeln, die wenig luftbeständig sind.

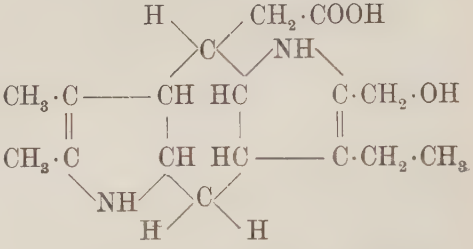
Ob nun Halochromie der alleinige Grund dieser Färbung ist oder ob nicht auch der Konfiguration selbst, wie sie in diesen Verbindungen, abgesehen von ihrem Salzcharakter, vorliegt, färbende Eigenschaft zukommt, muß die Zukunft lehren. Die außerordentliche Wichtigkeit dieses Punktes im Hinblick auf die gelben Oxydationsprodukte der Hämatopyrrolidinsäure und vor allem der wohldefinierten Bilinsäure steht außer Frage. Ohne durch theoretische Spekulationen den Ergebnissen weiterer

Forschungen in dieser Richtung vorgreifen zu wollen, stelle ich die zum Vergleiche einladenden Formelbilder der Bilinsäure — des Analogons der Hämatopyrrolidinsäure — und eines Salzes des Dihydro-pyrranthra-hydrochinons, z. B. des Acetates, in folgendem nebeneinander:

(XXIX)



Acetat des Dihydro-pyrranthra-hydrochinons = gelb



Bilinsäure = farblos

$\xrightarrow{-4\,H}$ Dehydrobilinsäure = gelb.

Ein vorläufiger Versuch mit allerdings nur wenig Substanz, bei welchem das Tetramethylpyrranthrachinon einer energischeren Einwirkung von Jodwasserstoff-Eisessig ausgesetzt wurde, erbrachte immerhin den Beweis, daß das System des Pyrranthracens der Reduktion widersteht. In der Reaktionsmasse ließen sich Pyrrolhomologe nicht nachweisen. Das entstandene ziemlich leicht lösliche farblose Produkt, in welchem ein stärker hydriertes Pyrranthracenderivat vorzuliegen schien, konnte bisher nicht kristallisiert erhalten werden. Auch seine Fällungen mit Pikrinsäure waren amorph und mißfarbig. Das sind Erscheinungen, die sehr wohl angesichts der im vorhergehenden geschilderten Ergebnisse mit den Eigenschaften der Hämatopyrrolidinsäure in Parallele gestellt werden dürfen.

Der Oxydation habe ich bisher nur das Tetramethylpyrranthrachinon unterworfen, welches sich für derartige Versuche aber wenig geeignet zeigte. Gegen starke Oxydationsmittel ist es sehr empfindlich. Diese Tatsache und der Umstand, daß als Lösungsmittel nur konzentrierte Schwefelsäure in Betracht kam, macht es verständlich, daß alle Versuche, zu charakterisierten Oxydationsprodukten zu gelangen, ergebnislos verliefen. Das Chinon wurde regelmäßig, soweit es nicht ganz unangegriffen

blieb, bis zu Essigsäure verbrannt. Ganz geringfügige Mengen fester Substanz, die zu isolieren waren, schieden sich überdies noch in einen sauren und einen basischen Teil. Eines Umstandes sei wenigstens Erwähnung getan, der das Mißlingen dieser Oxydationsversuche noch mehr bedauern ließ: es wurde bei den hier in Frage kommenden Operationen wiederholt ein charakteristischer Geruch wahrgenommen, wie er das Auftreten von Hämatinsäuren zu begleiten pflegt. Diese wichtigen Versuche werden also in Zukunft mit handlicheren Pyrranthrachinonen oder besser vielleicht mit Reduktionsprodukten des Tetramethylpyrranthrachinons zu wiederholen sein.

Die Resultate meiner Untersuchungen sprechen mehrfach laut für und in keinem Falle gegen die Annahme, daß im Molekül des Hämatoporphyrins, soweit es durch die Hämatopyrrolidinsäure repräsentiert wird, das Gerüst des Pyrranthracens vorhanden ist. Sie widersprechen dieser Hypothese, was den durch Reduktionsmittel spaltbaren Teil jenes Moleküls betrifft. Nachdem nun O. Piloty, J. Stock und E. Dormann[20]) gelehrt haben, einfache Bruchstücke dieser aufspaltbaren Molekülhälfte des Hämatoporphyrins zu gefärbten Derivaten des Dipyrrylmethans zu vereinen, wird fernerhin zu untersuchen sein, inwieweit vielleicht Kombinationen dieser Farbstoffe mit Derivaten meiner Pyrranthrachinone imstande sind, die Frage nach dem Bau des Blutfarbstoffes zu beantworten.

---

[20]) B. 47. 400.

Experimenteller Teil.

α-β-Dimethyl-pyrrol-α′-carboxy-β′-carboxäthylestersäure (Formel I).

Als Ausgangsmaterial bei der Darstellung des β-Amido-γ-keto-butan-chlorhydrates, welches bei der in folgendem zu beschreibenden Kondensation mit Oxalessigester in Anwendung kam, diente das technische Methyl-äthyl-keton. Dasselbe wurde nach der Vorschrift von Diels und Jost[1]) mit Amylnitrit und Salzsäure in das Isonitroso-methyl-äthyl-keton verwandelt und dieses nach den Angaben von Künne[2]) mittels Zinnchlorürs in konzentriert-salzsaurer Lösung zum Amidobutanonchlorhydrat reduziert.

Aus dem Reaktionsgemisch wurde das Zinn nach dem Vorgange von Piloty und Hirsch[3]) auf elektrolytischem Wege abgeschieden. Da durch Eindampfen der zinnhaltigen salzsauren Lösungen des Amidobutanons im Vakuum aus dem hinterbleibenden Sirup die letzten beträchtlichen Mengen der Salzsäure nur schwer zu entfernen sind, was unter Umständen zu außerordentlich starkem Verdünnen der Lösungen zum Zwecke der Entzinnung nötigt, habe ich aus jenem Sirup zuvor das Zinndoppelsalz des Amidobutanons durch Zusatz von sehr viel Äther gefällt. Hierdurch wurde bereits auf dieser Stufe der Verarbeitung die Trennung von großen Mengen öliger Verunreinigungen erreicht und so auch die spätere Reinigung des zinnfreien Amidobutanonchlorhydrates mit Alkohol und Äther erleichtert.

---

[1]) B. 35. 3292.
[2]) B. 28. 2036.
[3]) Hirsch, Diss. München 1912. 24.

Die Kondensationen des Amidobutanons mit Oxalessigester wurden, wie dies Piloty und Hirsch (l. c.) bereits getan haben, in vielen kleinen Einzelportionen vorgenommen. Abweichungen von nachstehenden Vorschriften, seien sie auch noch so geringfügig und scheinbar nebensächlicher Natur, erwiesen sich stets als von Nachteil für die Ausbeute an Pyrrolestersäure.

1. Zu je 19 g Oxalessigester in kleinen Standflaschen wird unter Kühlung eine Lösung von 12 g Kaliumhydroxyd in 50 ccm Wasser und unmittelbar darauf eine solche von 12 g Amidobutanonchlorhydrat in etwa 10 ccm Wasser zugefügt und das Gemisch gut durchgeschüttelt. Die so erhaltenen Lösungen, in denen sich in der Regel eine flockige Fällung zeigt, reagieren sauer und werden daher durch Zusatz von je 1 g Kaliumhydroxyd in 5 ccm Wasser alkalisch gemacht. Nach 24 stündigem Stehen der gut verschlossenen Flaschen in einem Thermostaten bei 40° ist die Reaktion der Lösungen auf neutral zurückgegangen. Es wird daher wiederum je 1 g Ätzkali pro Portion zugegeben und diese Operation nach weiteren 24 Stunden ein drittes Mal wiederholt. Nunmehr ist die alkalische Reaktion der Flüssigkeiten von Dauer. In den Flaschen befindet sich eine ziemlich reichliche kleinkristallinische Fällung neben den langen Nadeln des aus Amidobutanon allein durch Kondensation entstehenden Tetramethyl-pyrazins. Sie werden nach fünf Tagen dem Brutschranke entnommen und abgekühlt, wobei sich der Rest des gebildeten Pyrazins als seidenglänzender Kristallbrei ausscheidet. Die einzelnen Portionen werden nunmehr vereinigt, die Masse verdünnt und mit Salzsäure angesäuert, der ziemlich voluminöse Rest abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das Filtrat liefert nach erneutem Zusatz von Alkali das in Nebenreaktion entstandene Pyrazin. Der säureunlösliche Teil des Reaktionsproduktes besteht aus der α-β-Dimethylpyrrol-α'-carboxy-β'-carboxäthyl-estersäure neben wenig „Aphaninestersäure“, welche obigen Fällungen den voluminösen Charakter verleiht. Aus 120 g Amidobutanonchlorhydrat werden nach dem beschriebenen Verfahren z. B. 43 g der reinen aus Alkohol umkristallisierten Pyrrolestersäure gewonnen, das entspricht einer Ausbeute von 21 % der Theorie.

2. Folgende Methode bietet bei ungefähr gleichen Resultaten gewisse Annehmlichkeiten in der Handhabung.

Es wird zunächst eine wäßrige Lösung hergestellt, die im Liter 400 g Kaliumhydroxyd und weiter eine solche, die im halben Liter 312,5 g Butanonchlorhydrat enthält. Zu je 17,3 ccm (= 19 g) Oxalessigester in kleinen Flaschen werden dann ohne Kühlung und unter kräftigem Umschütteln rasch 36 ccm der Ätzkalilösung und hierauf sofort 20 ccm der Lösung von Butanonchlorhydrat zugegeben. Die stark erwärmten Lösungen, die trotz des Überschusses an Kaliumhydroxyd noch nicht alkalisch reagieren, werden mit Benzin überschichtet, um dem Zutritt der Luft zu wehren, und in gut verschlossenen Flaschen im Brutschrank bei 40° ruhig sich selbst überlassen. Da die Menge der sofort reichlich und rein weiß ausfallenden Pyrrolestersäure bei dieser Versuchsanordnung durch Stehen nur wenig vermehrt wird, ist ein tagelanger Verbleib der angesetzten Flaschen im Thermostaten nicht vonnöten. Die Verarbeitung des Reaktionsproduktes ist weiterhin die gleiche wie in dem obengeschilderten Versuche.

Die α-β-Dimethylpyrrol-dicarbonestersäure ist in Wasser und Äther kaum, in kaltem Alkohol und kaltem Essigäther sehr schwer löslich. Aus den beiden letzteren Lösungsmitteln kristallisiert sie in rein weißen kleinen derben Prismen, die bei 201° schmelzen. Sie ist absolut luftbeständig. Beim Ansäuern ihrer alkalischen Lösungen wird sie in äußerst feinpulvriger Form erhalten, wobei — hier ist eine Angabe von P. Hirsch (l. c.) zu berichtigen — ein Überschuß von Mineralsäure keine teilweise Kohlensäureabspaltung veranlaßt. Die Kohlensäure, die nach der Kondensation von Amidobutanon und Oxalessigester beim Ansäuern der alkalischen Lösungen zu beobachten ist, entstammt nicht der gebildeten Pyrrolestersäure. Dieselbe färbt sich auch in Berührung mit ziemlich starker Mineralsäure nur ganz allmählich etwas rot.

„Aphaninestersäure“ (Formel IV?).

Da bei der Kondensation von Amidobutanon mit Oxalessigester an Stelle des zu erwartenden Pyrroldicarbonsäure-diäthyl-

esters die Pyrrolestersäure erhalten wird, so lag der Gedanke nahe, von vornherein das Amidoketon mit der theoretisch nötigen Menge des Monoäthylesters der Oxalessigsäure in Reaktion zu bringen, um eine gehörige Steigerung der Ausbeute an Pyrrolderivat zu erzielen. Der Erfolg entsprach nur wenig den gehegten Erwartungen. Denn wenn auch tatsächlich die Masse der nun gewonnenen Pyrrolestersäure ein wenig gewachsen war, so konnte dieses Mehr doch für die schlechten Ausbeuten an Oxalessig-estersäure nicht entschädigen. Dagegen entstand unter diesen Umständen jenes Nebenprodukt in größerer Menge, welches auch vorher schon als Begleiter der α-β-Dimethylpyrrol-dicarbonestersäure angetroffen worden war. Bei deren Umkristallisation aus Alkohol oder Essigäther bleibt diese leicht lösliche „Aphaninestersäure“ in den letzten Mutterlaugen, aus denen sie in einem Falle mit Wasser, im anderen mit Petroläther als außerordentlich voluminöser Niederschlag gefällt werden kann. Aus Essigäther-Petroläther umkristallisiert, bildet sie einen lockeren Brei haardünner Nadeln vom Schmelzpunkt 156°. Die Aphaninestersäure gibt beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure eine starke Fichtenspahnreaktion. Die Analyse läßt sie als eine Verbindung erkennen, deren Zustandekommen durch die Angliederung eines zweiten Moleküls Oxalessig-estersäure an die α-β-Dimethyl-pyrrol-dicarbon-estersäure zu erklären ist.

0,1573 g Substanz gaben 0,2989 g CO_2 und 0,0828 g H_2O
0,1394 g Substanz gaben 4,9 ccm N (15,5° — 714 mm).

$C_{16}H_{21}NO_9$: Berechnet C 51,73 % H 5,70 % N 3,77 %
Gefunden C 51,82 % H 5,89 % N 3,90 %.

α-Methyl-β-äthyl-pyrrol-α'-carboxy-β'-carboxäthyl-estersäure (Formel V).

Die in der Überschrift genannte Estersäure entsteht durch Kondensation des nächsthöheren Homologen des Amidobutanons, des β-Amido-γ-ketopentans, mit Oxalessigester in alkalischer Lösung.

19 g Oxalessigester wurden in 100 ccm $\frac{1}{1}$ n Natronlauge

gelöst und in mehrstündigen Pausen sieben Portionen von je 2 g Pentanonchlorhydrat in 15 ccm $\frac{1}{1}$ n Natronlauge zugegeben. Nach viertägigem Stehen im Brutschrank bei 40° ergab sich eine Ausbeute an Estersäure von etwa 9% der Theorie. Nach der Umkristallisation aus Alkohol zeigte die neue Verbindung den Schmelzpunkt 175°.

0,1452 g Substanz gaben 0,3128 g CO_2 und 0,0915 g H_2O
0,1498 g Substanz gaben 8,6 ccm N (17° — 716 mm).

$C_{11}H_{15}NO_4$: Berechnet C 58,67% H 6,67% N 6,22%
Gefunden C 58,75% H 7,05% N 6,37%.

Dieser Kondensationsversuch wurde von mir nur zu Zwecken der Aufklärung unternommen. Durch Anwendung der Oxalessigestersäure an Stelle des Oxalessigesters gelang es dann A. Blömer,[4]) die Ausbeuten an Pyrrolestersäure bis auf 50% der Theorie zu heben.

Tetramethyl-pyrocoll-dicarbonsäure-diäthylester (Formel II).

Bevor die durch Kondensation von Amidobutanon und Oxalessigester gewonnene α-β-Dimethyl-pyrrol-dicarbonestersäure zum Ausgangsmaterial für weitere Synthesen gemacht werden konnte, war es unumgänglich notwendig, ihre Konstitution mit Bestimmtheit sicherzustellen, zu beweisen, ob die unveresterte Carboxylgruppe die α- oder die β-Stelle in ihrem Molekül einnimmt. Die größere Wahrscheinlichkeit, der aber Beweiskraft nicht zukam, sprach für das Vorliegen einer freien α-Pyrrolcarbonsäure, denn in der Oxalessig-estersäure gehört das unveresterte Carboxyl ebenfalls dem Reste der Oxalsäure an. Nun sind nach Magnanini[5]) nur Pyrrolcarbonsäuren, deren unverestertes Carboxyl der nichtsubstituierten Imidogruppe benachbart ist, befähigt, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid Derivate jenes Pyrokolls zu bilden, welches Weidel und Ciamician[6]) bei der trockenen Destil-

[4]) Blömer, Diss. München 1913.
[5]) B. 21. 2874.
[6]) M. 1. 281.

lation des Leimes entdeckten und Ciamician und Silber[7]) später aus der α-Pyrrolcarbonsäure synthetisch darstellten. Die α-β-Dimethyl-pyrrol-dicarbonestersäure liefert ein derartiges Imidoanhydrid, ihre unveresterte Carboxylgruppe ist daher α-ständig.

2 g α-β-Dimethyl-pyrrol-α'-carboxy-β'-carboxäthyl-estersäure wurden mit der zehnfachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid 15 Stunden lang unter Rückfluß gekocht, der dunkelbraune Kolbeninhalt in ein Becherglas entleert, mit viel Wasser versetzt und durch allmähliche Zugabe von festem Natriumcarbonat alkalisch gemacht. Die ausgeschiedenen braunen Klumpen wurden abfiltriert und mit verdünnter Sodalösung ausgekocht; das ungelöst gebliebene filtriert und die Filtrate vereinigt. Aus diesen alkalischen Filtraten wurden durch Ansäuern 0,2 g unveränderte Estersäure wiedergewonnen. Die braunen Klumpen waren das unreine Pyrokoll, welches durch Auflösen in Alkohol und Wiederausfällen mit Wasser einer ersten Reinigung unterworfen wurde. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol erschien es dann in langen spitzen verfilzten hellgelbgefärbten seidenglänzenden Nadeln, die bei 169° schmolzen. Die schwache gelbe Farbe ist dieser Verbindung eigentümlich, sie wird durch beliebig wiederholtes Umkristallisieren nicht zum Verschwinden gebracht. Das erhaltene Pyrokoll ist sehr schwer löslich in Wasser, mäßig leicht in Alkohol, leicht in Benzol. Die Ausbeute betrug 1,2 g, das ist mit Berücksichtigung der zurückgewonnenen Pyrrolestersäure 75 % der Theorie.

0,2089 g Substanz gaben 0,4746 g CO_2 und 0,1147 g H_2O
0,3115 g Substanz gaben 21,1 ccm N (20,8° — 718 mm).

$C_{20}H_{22}N_2O_6$: Berechnet C 62,14 % H 5,74 % N 7,27 %
Gefunden C 61,96 % H 6,14 % N 7,43 %.

Molekulargewicht: 0,4671 g Substanz in 11,98 g Benzol, Gefrierpunktserniedrigung 0,463°.

Berechnet 386 — Gefunden 421.

---

[7]) B. 17. 105.

α-β-Dimethyl-pyrrol-α'-β'-dicarbonsäure-diäthylester (Formel III, R = Äthyl).

Zu einer siedenden Lösung von 5 g α-β-Dimethyl-pyrroldicarbonestersäure vom Schmelzpunkt 201° in 250 ccm Methylalkohol wurden 2 g Kaliumhydroxyd in 50 ccm Methylalkohol zugefügt. Die klargebliebene Lösung wurde auf dem Wasserbade eingeengt, eine kleine Probe derselben im Reagenzglas mit Äther gefällt und diese zur abgekühlten Hauptportion gegeben. Es trat nun sofort eine reichliche Kristallabscheidung ein, die nach einigem Stehen in der Kälte abgesaugt wurde. Das so mit theoretischer Ausbeute gewonnene Kaliumsalz der Estersäure bildet schneeweiße perlmutterglänzende dünne und lange zu Büscheln und Garben vereinigte Nadeln.

Eine konzentrierte wäßrige Lösung dieses Salzes wurde nun mit überschüssigem Diäthylsulfat kräftig geschüttelt, solange als die Menge des ausfallenden Diäthylesters der Pyrroldicarbonsäure noch weiter zunahm. Der gewonnene Ester ist leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, aus sehr verdünntem Alkohol kristallisiert er in flachen seidenglänzenden farblosen rhombischen Blättchen vom Schmelzpunkt 110°.

0,1679 g Substanz gaben 0,3687 g CO_2 und 0,1092 g H_2O
0,2253 g Substanz gaben 12,3 ccm N (17° — 715 mm).
$C_{12}H_{17}NO_4$: Berechnet C 60,21% H 7,17% N 5,86%
Gefunden C 59,89% H 7,28% N 6,05%.

Das Pikrat dieses Esters wurde in konzentriert-ätherischer Lösung mit der äquimolekularen Menge Pikrinsäure in feucht-ätherischer Lösung gebildet und durch vorsichtigen Zusatz von Petroläther als hellorange gefärbte lange derbe Stäbchen erhalten. Es zeigte nach dem Umkristallisieren aus Äther-Petroläther den Schmelzpunkt 112—113°. Die Analyse ergab die Zusammensetzung eines normalen Pikrates, ungeachtet seiner orangenen Färbung.

0,1568 g Substanz gaben 0,2662 g CO_2 und 0,0625 g H_2O
0,1344 g Substanz gaben 14,8 ccm N (16,5° — 714 mm).
$C_{18}H_{20}N_4O_{11}$: Berechnet C 46,13% H 4,15% N 11,97%
Gefunden C 46,30% H 4,46% N 12,20%.

α-β-Dimethyl-pyrrol-α′-β′-Dicarbonsäure-α′-methyl-β′-äthylester (Formel III, R = Methyl).

Dieser Ester, welcher aus dem Kaliumsalz der Pyrrolestersäure in gleicher Weise mittels Dimethylsulfates gewonnen wurde, bildet aus Alkohol umkristallisiert farblose derbe Prismen vom Schmelzpunkte 152°.

0,2057 g Substanz gaben 0,4423 g CO_2 und 0,1259 g H_2O
0,1886 g Substanz gaben 10,8 ccm N (17,5° — 715 mm).

$C_{11}H_{15}NO_4$: Berechnet C 58,63% H 6,72% N 6,22%
Gefunden C 58,64% H 6,85% N 6,33%.

Das Pikrat dieses Esters stellte ich dar, indem ich äquimolekulare Mengen Ester und Pikrinsäure trocken mischte, das Gemenge durch Essigäther in Lösung brachte und durch Zusatz von Petroläther die Kristallisation des gebildeten Produktes einleitete. In Eiskälte kristallisierte das Salz in strohgelben, zerschlissenen langen dünnen Nadeln, die aus Essigäther-Petroläther umkristallisiert bei etwa 122° sinterten und gegen 140° vollständig schmolzen. Die Analyse ergab, daß in diesem durch sein Äußeres in keiner Weise auffallenden Pikrate nichtsdestoweniger das Salz einer Bisverbindung vorlag.

0,1734 g Substanz gaben 0,3143 g CO_2 und 0,0802 g H_2O
0,1359 g Substanz gaben 12,8 ccm N (17,5° — 711 mm).

$C_{28}H_{33}N_5O_{15}$: Berechnet C 49,46% H 4,90% N 10,31%
Gefunden C 49,43% H 5,18% N 10,35%.

α-β-Dimethyl-pyrrol-α′-β′-dicarbonsäure (Formel VI).

Die α-β-Dimethyl-pyrrol-dicarbonestersäure vom Schmelzpunkt 201° wurde in wäßriger überschüssiger Kalilauge 1—2 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt und dann die entstandene Dicarbonsäure durch Ansäuern in der Kälte als rein weiße Fällung ausgeflockt. Sie ist leicht löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Essigäther, leichter löslich in Eisessig. Aus mit Essigsäure angesäuertem Wasser kristallisiert sie in Büscheln haarfeiner Nädelchen, die bei 223,5° unter Zersetzung schmelzen.

0,1509 g Substanz gaben 0,2896 g CO_2 und 0,0697 g H_2O
0,1523 g Substanz gaben 10,4 ccm N (15° — 720 mm).

$C_8H_9NO_4$: Berechnet C 52,44 % H 4,95 % N 7,65 %
Gefunden C 52,34 % H 5,17 % N 7,67 %.

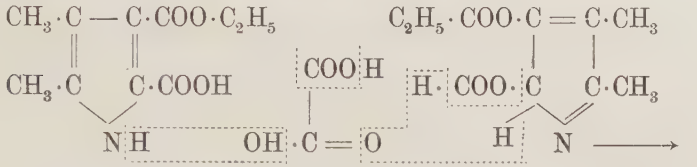
Das Kaliumsalz der Dicarbonsäure läßt sich aus deren konzentrierten Lösung in überschüssiger Kalilauge durch Zusatz von viel Methylalkohol erhalten. Es bildet schöne wasserhelle perlmutterglänzende sechsseitige Tafeln. Die Salze der Dicarbonsäure, wie auch diese selbst, schmecken unangenehm süß.

Wird die α-β-Dimethyl-pyrrol-α'-β'-dicarbonsäure mit Resorcin und konzentrierter Schwefelsäure kurze Zeit erhitzt, das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und die saure Lösung alkalisch gemacht, so ist das Auftreten einer hellgrünen Fluoreszens zu konstatieren, die auf die Bildung des Fluoresceïns der α-β-dimethyl-pyrrol-phtalsäure in geringer Menge schließen läßt. Jedoch ist die Dicarbonsäure viel zu empfindlich, als daß auf diese Weise dieses Fluoresceïn in Substanz zu gewinnen wäre. Oxalsäure als gelinder wirkendes wasserentziehendes Mittel kann leider nicht in Anwendung gebracht werden, da sie die Bildung eines roten Farbstoffes aus der Dicarbonsäure veranlaßt. Die Bedingungen zur Bildung solcher Farbstoffe untersuchte ich eingehender bei der

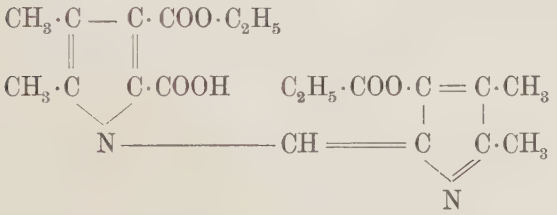
Einwirkung von Oxalsäure auf die α-β-Dimethyl-pyrrol-α'-carboxy-β'-carboxäthyl-estersäure.

In einem Kölbchen wurden 2 g dieser Estersäure mit 20 g unentwässerter Oxalsäure erhitzt. Die Masse schmolz bei etwa 95° zusammen, dann stieg die Innentemperatur langsam. Als sie 105° erreicht hatte, wurde die Operation unterbrochen. Die Reaktionsmasse war so etwa 5 Minuten lang in Fluß gewesen; längeres und höheres Erhitzen mußte vermieden werden. Die Estersäure war nach dieser Zeit quantitativ verändert. Die intensiv gefärbte grünschimmernde Schmelze wurde in mäßig konzentrierter Salzsäure gelöst, die tiefviolettrote Lösung filtriert und ihr der Farbstoff durch wiederholtes Ausschütteln mit Chloroform entzogen. Die Farbe dieser Auszüge war in dicker Schicht

braunrot, in dünner Schicht violettrot. Sie wurden mit Chlorkalzium getrocknet und auf dem Wasserbade eingedunstet. Der Farbstoff blieb als prächtig metallglänzende spröde grüne Kruste zurück. In kristallisiertem Zustande habe ich ihn nicht erhalten. Das Spektrum dieses Farbstoffes hat die größte Ähnlichkeit mit den Spektren der Dipyrrylmethanfarbstoffe von Piloty, Stock und Dormann (l. c.), und ich glaube daher, daß er dieser Körpergruppe beizuzählen ist. Man könnte sich sein Zustandekommen beispielsweise erklären nach folgendem Schema:



Estersäure Oxalsäure Tautomere Estersäure



0,2066 g Substanz gaben 0,0690 g AgCl.

$C_{20}H_{24}N_2O_6 \cdot HCl$: Berechnet Cl 8,35 %
Gefunden Cl 8,26 %.

α-β-Dimethyl-pyrrol-β′-carbonsäure-äthylester (Formel VII).

In einem nicht zu großen langhalsigen Kolben, dem man einen langen Luftkühler aufsetzt, werden 20 g trockene α-β-Dimethyl-pyrrol-α′-carboxy-β′-carboxäthyl-estersäure auf etwa 220° Außenbadtemperatur erhitzt. Es ist nicht nötig, Kohlensäure über die schmelzende Masse zu leiten, da sich solche reichlich genug aus der Schmelze selbst entwickelt, um rasch alle Luft aus dem Apparate zu verdrängen. Ein zu lebhafter Kohlensäurestrom führt zudem leicht Dämpfe des siedenden und sub-

limierenden gebildeten Monocarbonsäureesters aus dem Luftkühler heraus. Nach Verlauf von etwa $^3/_4$ Stunden pflegt die Reaktionsmasse, die nun einheitlich aus α-β-Dimethyl-pyrrol-β-carbonsäureester besteht, sich in ruhigem Fluß zu befinden. Sie ist stark rotbraun gefärbt und riecht stets nach freiem Dimethylpyrrol. Der sublimierte Ester, der sich in schönen Nadeln an den kalten Stellen der Gefäßwand ansetzt, ist dagegen rein weiß und in dieser reinen Form auch vollkommen luftbeständig. Zum Zwecke der Weiterverarbeitung genügt es aber vollständig, die erhaltene rote Schmelze nach dem Erkalten in Alkohol zu lösen und aus der filtrierten Lösung den Ester mit Wasser zu fällen. Aus 30 %igem Alkohol umkristallisiert oder durch Sublimation gereinigt, schmilzt der Monocarbonsäureäthylester bei 110°. Der Mischschmelzpunkt mit dem bei gleicher Temperatur schmelzenden α-β-Dimethyl-pyrrol-α'-β'-dicarbonsäure-diäthylester ergab 83 bis 85°. Die Ausbeute an Monocarbonsäureester beträgt 13 g statt 15,8 g der Theorie. Er ist schwer löslich in Wasser, in welchem er beim Kochen zunächst als Öl schwimmt, sowie in Petroläther, in allen sonst gebräuchlichen Lösungsmitteln löst er sich leicht.

0,1904 g Substanz gaben 0,4536 g CO_2 und 0,1401 g H_2O
0,2562 g Substanz gaben 19,9 ccm N (20,2° — 727 mm).

$C_9H_{13}NO_2$: Berechnet C 64,67 % H 7,78 % N 8,38 %
Gefunden C 64,97 % H 8,23 % N 8,65 %.

Unter gewissen Bedingungen, auf die bei der freien Säure, die ihm zugrunde liegt, näher eingegangen werden soll, vermag dieser Ester ein sehr labiles Pikrat zu bilden, welches in dunkelroten derben quadratischen Platten kristallisiert.

α-β-Dimethyl-pyrrol-β'-carbonsäure (Formel VIII).

Diese wichtige β'-Pyrrolcarbonsäure wurde bereits von Piloty und Hirsch (l. c.) durch langandauernde Verseifung der α-β-Dimethyl-pyrrol-dicarbonestersäure erhalten. Sie entsteht aus dem α-β-Dimethyl-pyrrol-β'-carbonsäureester durch kurze Verseifung. Bei ihrer Darstellung vermied ich es aber in der Regel, diesen Ester zu isolieren, sondern verfuhr wie folgt:

30 g α-β-Dimethyl-pyrrol-α'-carboxy-β'-carboxäthylestersäure werden durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in der oben beschriebenen Weise in den Ester der Monocarbonsäure übergeführt. Die erhaltene Schmelze wird dann ohne weiteres in einer 25 %igen methylalkoholischen Lösung der vierfachen auf die angewandte Estersäure berechneten Menge Kaliumhydroxyd gelöst und 3—4 Stunden lang am Rückfluß verseift. Hierauf wird die alkalische Lösung mit viel Wasser verdünnt und mehrmals ausgeäthert und die gebildete α-β-Dimethyl-pyrrol-β'-carbonsäure durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzt. Sie kristallisiert nach kurzem Stehen aus der sauren Flüssigkeit in leicht braungelb gefärbten Nadeln aus und ist für eine weitere Verarbeitung genügend rein. Nur darf sie nicht aus zu konzentrierten Lösungen ausgeschieden werden, da sie sonst mit beträchtlichen Mengen Alkalisulfat verunreinigt erhalten wird. Eine zweite nicht unbedeutende Menge Säure ergibt das erschöpfende Ausäthern des sauren Filtrates. Die Gesamtmenge der gewonnenen α-β-Dimethyl-pyrrol-β'-carbonsäure beträgt nach diesem Verfahren 18,4 g, das ist gleich einer Ausbeute von 93 % der Theorie. Nach dem Umkristallisieren aus viel Wasser zeigt die Monocarbonsäure den Schmelzpunkt 188°. Sie bildet farblose Nadeln mit mattem Glanz. Bei längerem Aufbewahren röten sich jedoch auch die reinsten Präparate.

Das Pikrat der α-β-Dimethyl-pyrrol-β'-carbonsäure zeigt in besonders ausgeprägtem Maße die Eigenschaften eines Pikrates von anormaler Zusammensetzung und ungewöhnlicher Farbe. Es wurde wie folgt erhalten:

Äquimolekulare Mengen von Pikrinsäure und α-β-Dimethyl-pyrrol-β'-carbonsäure wurden in wenig Essigäther gelöst und vorsichtig mit Petroläther versetzt. Es kristallisierte ein granatrot gefärbtes Pikrat aus, welches sofort abfiltriert werden mußte, da es auch bei nur kurzem Stehen von nachfallender heller gefärbter Substanz, wahrscheinlich Pikrinsäure, verunreinigt wird. Das Salz wurde mit einer Mischung von Essigäther-Petroläther 1 = 10 gewaschen und zeigte dann die Form derber roter Stäbchen und den Schmelzpunkt 143°. Selbst in kalten Lösungsmitteln erfolgte leicht die teilweise Trennung in die beiden Kom-

ponenten; ich mußte daher davon absehen, das Salz durch Umkristallisieren zu reinigen. Die Analyse auch des rohen Pikrates bewies aber unzweifelhaft das Vorliegen einer Bisverbindung.

0,0936 g Substanz gaben 0,1648 g CO_2 und 0,0410 g H_2O
0,1035 g Substanz gaben 12,8 ccm N (17° — 722 mm).

$C_{20}H_{21}N_5O_{11}$: Berechnet C 47,32 % H 4,17 % N 13,81 %
Gefunden C 48,02 % H 4,90 % N 13,83 %.

Zur Bildung dieses roten Pikrates ist ein Überschuß von Pikrinsäure erforderlich; denn aus der essigätherischen Lösung der auf die Bisverbindung berechneten Mengen der Komponenten kristallisiert auf Zusatz von Petroläther zunächst die freie Carbonsäure und dann nur Spuren des Pikrates. Wie im vorhergehenden so wird auch im folgenden noch wiederholt solcher roter Pikrate Erwähnung getan werden. Auch von H. Fischer und E. Bartholomäus[8]) wurde ein ähnliches Pikrat bei der α-β'-Dimethylpyrrol-α'-essigsäure beobachtet, aber nichts Näheres über dasselbe ausgesagt.

α-β-Dimethyl-pyrrol (Formel IX).

55 g α-β-Dimethyl-pyrrol-β'-carbonsäure vom Schmelzpunkte 188° wurden in Tabletten von je etwa 0,5 g gepreßt und in einem Reagenzglas mit angeschmolzenem Ansatz nach und nach der trockenen Destillation im Kohlensäurestrom unterworfen. Die Temperatur des Außenbades wurde hierbei nur wenig über dem Schmelzpunkte der Säure gehalten. Neben dem flüssigen α-β-Dimethylpyrrol ging eine kleine Menge in der Vorlage erstarrender Substanz über, es ist dies das Bis-α-β-Dimethylpyrrol. Das Gesamtdestillat wurde in Äther aufgenommen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdunsten des Äthers wurde das Dimethylpyrrol im Vakuum fraktioniert: Siedepunkt 62,5—64,5° bei 13 mm. Die Ausbeute betrug 25,8 g gegen 37,5 g der Theorie.

Das α-β-Dimethylpyrrol wurde erstmalig bereits von Piloty und Hirsch (l. c.) auf dem gleichen Wege gewonnen. Zur

[8]) B. 45. 1924.

Darstellung des Pikrates wurden 6 g α-β-Dimethylpyrrol in absolutem Äther mit 14 g Pikrinsäure in feucht-ätherischer Lösung versetzt. Nach einigen Minuten begann die Abscheidung des Pikrates aus der dunkelbraun gefärbten Lösung in radial gestellten, zu Warzen vereinigten hellgelben Nadeln. Nach vollendeter Kristallisation in Eis wurde filtriert und mit Äther gewaschen. Die Ausbeute betrug 8,25 g statt 13 g der Theorie. Das aus Alkohol umkristallisierte Salz schmolz bei 147°. Die Analyse ergab die anormale Zusammensetzung dieses Pikrates.

0,2016 g Substanz gaben 0,3808 g CO_2 und 0,0959 g H_2O
0,1801 g Substanz gaben 27,5 ccm N (17° — 716 mm).

$C_{18}H_{21}N_5O_7$: Berechnet C 51,55 % H 5,01 % N 16,71 %
Gefunden C 51,52 % H 5,32 % N 16,93 %.

Bis-α-β-Dimethylpyrrol (Formel X).

8,25 g Bis-α-β-Dimethylpyrrol-pikrat wurden mit der berechneten Menge $\frac{1}{1}$n-Natronlauge versetzt und leicht erwärmt. Dann wurde das gebildete pikrinsaure Natrium durch Zusatz von möglichst wenig Wasser in Lösung gebracht und die wäßrige Lösung ausgeäthert. Die ätherischen Auszüge wurden zunächst mit wenig Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen und hierauf der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das Bis-α-β-dimethylpyrrol erwies sich hierbei als sehr schwer flüchtig. Es wurde dem mit Ammoniumsulfat gesättigten Wasserdampfdestillat durch erschöpfendes Ausäthern entzogen und aus der getrockneten Ätherlösung durch Eindunsten als fester gutkristallisierender Rückstand gewonnen. Durch etwas anhaftendes freies Dimethylpyrrol war die Bisverbindung rotangefärbt und ließ sich auch nicht durch Umkristallisieren aus Petroläther von der anhaftenden Färbung befreien. Dagegen wurde sie aus 30 %igem Alkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle — allerdings mit Verlust — rein weiß erhalten. Sie schmilzt bei 85° und ist leicht löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

0,1254 g Substanz gaben 0,3476 g CO_2 und 0,1079 g H_2O
0,1134 g Substanz gaben 15,2 ccm N (20° — 721 mm)
0,2382 g Substanz in 14,565 g Benzol. Gefrierp.-Depr. 0,3495°.
$C_{12}H_{18}N_2$: Berechnet C 75,79% H 9,47% N 14,74% Mol. 190
Gefunden C 75,61% H 9,62% N 14,81% Mol. 234.

N-α-β-trimethyl-pyrrol-β′-carbonsäureester (Formel XI).

In einem Rundkolben von 250 ccm Inhalt wurden 1,68 g Kalium unter 40 ccm trockenem Toluol geschmolzen und mit einem Glasstabe gekörnt und hierauf 7,1 g frisch über Phosphorpentoxyd getrockneter α-β-Dimethylpyrrol-β′-carbonsäureester zugegeben. Dann wurde unter mechanischem Rühren am Rückfluß in einem Paraffinbad so lange bis zum leichten Sieden des Toluols erhitzt, bis die letzten Reste Kalium keinen Wasserstoff mehr entwickelten. Nachdem nun durch einen an den Apparat montierten Tropftrichter 110 ccm kaltes trockenes Toluol eingeführt und der Kolbeninhalt ein wenig abgekühlt war, wurden 6 g Dimethylsulfat, das ist etwas mehr als die berechnete Menge, verdünnt mit 50 ccm trockenem Toluol, zugetropft. Die sofort eintretende Reaktion wurde durch kurzes Aufkochen zu Ende geführt und dann von dem ausgeschiedenen methylschwefelsauren Kalium abfiltriert. Nach dem Verdunsten des Toluols im Vakuum hinterblieb ein Öl, welches sich in wenig Petroläther zunächst löste. Mehr Petroläther verursachte die Abscheidung öliger Verunreinigungen. Das aus dieser Lösung erhaltene Produkt wurde aus sehr viel Wasser zweimal umkristallisiert und bildete dann glänzende derbe rhombische Prismen vom Schmelzpunkt 52°.

0,1853 g Substanz gaben 0,4471 g CO_2 und 0,1421 g H_2O
0,1604 g Substanz gaben 11,4 ccm N (16° und 723 mm).
$C_{10}H_{15}NO_2$: Berechnet C 66,23% H 8,35% N 7,73%
Gefunden C 65,80% H 8,58% N 8,00%.

Durch kurze Verseifung dieses N-substituierten Pyrrolcarbonsäureesters wird die

N-α-β-trimethylpyrrol-β′-carbonsäure (Formel XII)

gewonnen. Sie ist mäßig schwer löslich in Wasser, Essigäther und Alkohol, aus welch letzterem sie in sehr kleinen, aber derben

Kristallen erscheint, deren Individuen keine charakteristischen Flächen aufweisen, die aber in charakteristischer Weise meist zu sechs sternförmig beisammensitzen. Verdünnte salzsaure Lösungen färben sich beim Kochen oder Filtrieren allmählich violettrot. Diese Farbe beruht auf der Bildung eines Oxydationsproduktes, vielleicht eines Tripyrrylmethanfarbstoffes, wobei die N-Methylgruppe eines Moleküls das Methankohlenstoffatom liefert. Die N-α-β-trimethylpyrrol-β'-carbonsäure ist im trockenen Zustande luftbeständig und schmilzt bei zuvoriger Sinterung und Braunfärbung bei 229° unter Zersetzung. Dieser hohe Schmelzpunkt der freien Säure ist bemerkenswert gegenüber dem niederen ihres Esters.

0,1252 g Substanz gaben 0,2884 g CO_2 und 0,0829 g H_2O
0,1537 g Substanz gaben 12,6 ccm N (16° — 725 mm).

$C_8H_{11}NO_2$: Berechnet C 62,70% H 7,24% N 9,15%
Gefunden C 62,82% H 7,41% N 9,24%.

Auch bei dieser Pyrrolcarbonsäure konnte ich die Bildung eines roten Pikrates beobachten.

N-äthyl-α-β-dimethyl-pyrrol-β'-carbonsäure (Formel XIII).

In ganz der gleichen Weise, wie es bei der Darstellung des N-α-β-trimethyl-pyrrol-β'-carbonsäureesters beschrieben worden ist, wurde hier die Kaliumverbindung des α-β-Dimethyl-pyrrol-β'-carbonsäureesters mit Diäthylsulfat in Reaktion gebracht. Nur wurde in diesem Falle von der Isolierung des wahrscheinlich bereits ölförmigen Esters Abstand genommen und derselbe im Rohzustande sofort mit wäßrigem Alkali zur Carbonsäure verseift. Diese Verseifung ging sehr langsam vonstatten, und während ihrer Dauer waren im Kühler Schlieren des mit Wasserdampf flüchtigen Esters zu beobachten. Aus der schließlich erhaltenen alkalischen Lösung wurde die gebildete N-äthyl-α-β-dimethyl-pyrrol-β'-carbonsäure mit Essigsäure gefällt. Sie kristallisierte aus verdünntem Alkohol in farblosen luftbeständigen Stäbchen vom Schmelzpunkte 156°.

1. 0,1250 g Substanz gaben 0,2968 g CO_2;

2. 0,2063 g Substanz gaben 0,4873 g CO_2 und 0,1492 g H_2O,
0,2651 g Substanz gaben 21,1 ccm N (17° — 726 mm).

$C_9H_{13}NO_2$: Berechnet C 64,63 % H 7,84 % N 8,38 %
Gefunden 1. C 64,75 % — —
2. C 64,42 % H 8,09 % N 8,95 %.

Diese Carbonsäure ist ebenfalls befähigt, ein dunkelrotes Pikrat zu liefern. Dasselbe kristallisiert in kurzen rhombischen Prismen.

N-äthyl-α-β-dimethyl-pyrrol (Hämopyrrol e?) (Formel XIV).

9 g der eben beschriebenen Pyrrolcarbonsäure wurden, in Tabletten gepreßt, allmählich der trockenen Destillation im Kohlensäurestrom unterworfen. Das gebildete Öl siedet bei etwa 190°, die Außentemperatur wurde auf 220° gehalten. Das nahezu farblose Destillat hat einen charakteristischen, an Gurkenwasser erinnernden Geruch. Es wurde in der üblichen Weise in ätherischer Lösung getrocknet und dann fraktioniert. Bei 11 mm ging das Öl konstant bei 59° über. Die Ausbeute betrug 86 % der Theorie.

0,2008 g Substanz gaben 0,5732 g CO_2 und 0,1951 g H_2O
0,1900 g Substanz gaben 20,1 ccm N (17° — 711 mm).

$C_8H_{13}N$: Berechnet C 77,98 % H 10,64 % N 11,38 %
Gefunden C 77,85 % H 10,87 % N 11,65 %.

Das Chlorhydrat des Bis-N-äthyl-α-β-dimethyl-pyrrols (Bis-hämopyrrol e?) erhielt ich durch Einwirkenlassen gasförmiger Salzsäure auf die trocken-ätherische Lösung des oben gewonnenen einfachen Pyrroles. Das Salz scheidet sich bei gewöhnlicher Temperatur als Öl aus, welches in der Kältemischung zu langen farblosen Nadeln erstarrt, die bei Zimmertemperatur wieder flüssig werden. Nach dem Auflösen des Salzes in Eiswasser, Alkalischmachen und Ausäthern hinterblieb ein Öl, das wieder nach dem einfachen Pyrrolderivat roch. Die rotgefärbten, aber schmierigen Fällungen mit Pikrinsäure ließen sich nicht reinigen.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die α-β-Dimethylpyrrol-β′-carbonsäure.

Tetramethyl-pyrranthrachinon (Formel XVI).

7,5 g aus Wasser umkristallisierte reine und absolut trockene α-β-Dimethylpyrrol-β′-carbonsäure vom Schmelzpunkt 188° wurden 15 Stunden lang mit 75 g Essigsäureanhydrid unter Rückfluß gekocht. Schon bevor der Kolbeninhalt zum Kochen kam, begannen sich aus der zunächst klaren dunklen Lösung braune Flocken auszuscheiden. Nach 15 Stunden wurde der nun nicht mehr zunehmende Niederschlag abgesaugt, mit Alkohol ausgekocht und mit Äther gewaschen. Das so erhaltene Rohchinon bildete ein schokoladefarbenes Pulver; es wog 2 g, das sind 30 % der Theorie.

Das Tetramethylpyrranthrachinon ist praktisch unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Es wurde durch wiederholtes Auskochen mit sehr großen Mengen Pyridin in kleinen Portionen in Lösung gebracht, diese rotgelben Lösungen ohne Rücksicht auf die sich ausscheidende Substanz eingeengt und nach längerem Stehen in der Kälte das Chinon abfiltriert und gewaschen. Es bildete nun sehr kleine rhombische Täfelchen, die im durchfallenden Licht rotgelb, im auffallenden Licht leuchtend dunkelrot erschienen.

0,1651 g Substanz gaben 0,4209 g CO_2 und 0,0905 g H_2O
0,1361 g Substanz gaben 14,4 ccm N (16,5° — 713,5 mm).

$C_{14}H_{14}N_2O_2$: Berechnet C 69,38 % H 5,83 % N 11,57 %
Gefunden C 69,53 % H 6,13 % N 11,71 %.

Das Tetramethylpyrranthrachinon sublimiert bei recht hoher Temperatur ohne zu schmelzen unter teilweiser Verkohlung in gelbroten Blättchen, die zu Rosetten gruppiert sind. Größere Mengen Substanz zersetzen sich hierbei nahezu vollständig unter Abscheidung einer sehr voluminösen leichten Kohle. Der sublimierte Teil ist dann zuweilen auffallend blaß gefärbt. Er ist aber stets durchsetzt mit einer in Alkohol und Eisessig violettstichig rot löslichen Materie. Deren Lösungen fluoreszieren schwach und lassen sich mit Zinkstaub unter Entfärben reduzieren. Die filtrierte Lösung des Reduktionsproduktes färbt sich an der

Luft schnell grün unter auffallender Zunahme der Fluoreszenz. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Tetramethylpyrranthrachinon mit außerordentlich dunkler undurchsichtig-braunroter Farbe; aus diesen Lösungen wird es beim Verdünnen anscheinend unverändert wieder gefällt. In wäßriger Suspension wird das Chinon durch Chlorgas in ein amorphes weißes chlorhaltiges Pulver verwandelt, das nicht weiter untersucht wurde.

Im Einschlußrohr mit weniger Essigsäureanhydrid wird das Tetramethylpyrranthrachinon mit besserer Ausbeute gewonnen. So gaben z. B. 4 g Carbonsäure, mit 20 g Acetanhydrid 6 Stunden lang auf 170—175° erhitzt, 1,8 g Chinon, das sind 51,7 % der Theorie.

Mechanismus der Pyrranthrachinonbildung mittels Essigsäureanhydrides.

Um etwaige Zwischen- oder Nebenprodukte bei dieser Chinonbildung fassen zu können, erhitzte ich 10 g α-β-Dimethylpyrrol-β'-carbonsäure nur 7 Stunden lang mit Essigsäureanhydrid. Hierbei schieden sich im Verlaufe der ersten vier Stunden 1,3 g, innerhalb der drei letzten Stunden 0,25 g Chinon aus.

Verarbeitung der Mutterlauge. Das nahezu schwarz gefärbte Filtrat vom Tetramethylpyrranthrachinon wurde im Vakuum bei 40—50° Außentemperatur eingedunstet und der Rückstand mit relativ viel Essigäther behandelt. Ein Teil blieb ungelöst und erwies sich als verkohlte Substanz. Die Essigätherlösung wurde so lange mit Petroläther versetzt, als noch Zersetzungsprodukte als voluminöse dunkle Flocken ausfielen. Das Filtrat von diesen Fällungen wurde dann sehr stark eingeengt und neuerdings mit Petroläther versetzt. Es fiel nun eine hellbraun gefärbte Substanz aus, die, wiederholt aus sehr wenig Essigäther umkristallisiert, einen voluminösen Brei farbloser dünner Nädelchen bildete. Dieselben sinterten bei etwa 140° und schmolzen unter Zersetzung erst gegen 180°. Der im Röhrchen verbleibende feste Rückstand war nicht weiter zum Schmelzen zu bringen, schien aber über freier Flamme erhitzt zu sublimieren. Die Trockensubstanz schmolz beim vorsichtigen

Erhitzen im Reagenzrohr unter Abgabe von nach Essigsäure riechenden Dämpfen, und in der Tat gab der Rest ein Sublimat, welches die charakteristische Kristallform des Tetramethylpyrranthrachinons zeigte.

0,1310 g Substanz gaben 0,2836 g CO_2 und 0,0757 g H_2O
0,1005 g Substanz gaben 7,5 ccm N (17° — 712 mm).

$C_9H_{11}NO_3$: Berechnet C 59,64 % H 6,12 % N 7,74 %
Gefunden C 59,04 % H 6,47 % N 8,23 %.

Die Analyse ergab also Werte, die annähernd stimmen auf eine Dimethylpyrrolcarbonsäure, in die eine Acetylgruppe eintrat. Mit Sodalösung in Berührung gebracht, blieb die Substanz ungelöst und entwickelte keine Kohlensäure, sie war also keine Säure. Alkali verseifte mit Leichtigkeit zur α-β-Dimethylpyrrol-β'-carbonsäure. Mit Alkohol gekocht, gab die Substanz deren Ester. Diesen Tatsachen wird gerecht die Formel des α-β-Dimethylpyrrol-β'-carbon-essigsäure-anhydrides (Formel XVIII).

Die petrolätherische Mutterlauge dieses gemischten Anhydrides wurde eingeengt. Aus dem höhersiedenden Rückstand des Petroläthers schied sich beim Kühlen ein Öl aus, welches zu einem Brei von Nadelbüscheln erstarrte. Diese Substanz, die unter den bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Carbonsäure gebildeten Produkten die Hauptmenge ausmacht, ist ihrer leichten Löslichkeit wegen schwer zu reinigen. Eine mehrmals aus Ligroin umkristallisierte Probe zeigte den Schmelzpunkt von 91°. Sie stellte indes auch dann noch wahrscheinlich ein Gemisch dar, wie die Analyse vermuten ließ. Erhitzen bis auf 250° schien die Substanz nicht zu verändern, sie gab vor allem kein Chinon. Alkali verseifte sie leicht bereits in der Kälte zur Monocarbonsäure.

α-β-Dimethyl-pyrrol-β'-carbon-essigsäure-Anhydrid (Formel XVIII).

Um zu entscheiden, ob das durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Carbonsäure vom Schmelzpunkt 188° gebildete chinongebende Zwischenprodukt das gemischte Anhydrid dieser

Säure mit der Essigsäure ist, stellte ich diese Verbindung synthetisch dar.

1. Gleichmolekulare Mengen α-β-Dimethyl-pyrrol-β'-carbonsäure und Acetylchlorid wurden in trockenem Äther der Einwirkung von überschüssigem Pyridin überlassen. Sobald die Flüssigkeit über dem ausgeschiedenen Pyridinchlorhydrat klar blieb, wurde sie filtriert und eingeengt und das gemischte Anhydrid mit Petroläther gefällt. Die Ausbeute betrug etwa 80 % der Theorie.

0,1541 g Substanz gaben 0,3379 g CO_2 und 0,0862 g H_2O
0,1362 g Substanz gaben 9,9 ccm N (18° — 719 mm).

$C_9H_{11}NO_3$: Berechnet C 59,64 % H 6,12 % N 7,74 %
Gefunden C 59,80 % H 6,26 % N 8,07 %.

Das so gewonnene gemischte Anhydrid zeigte alle Eigenschaften des Zwischenproduktes bei der Chinonbildung. Bei langsamen Erhitzen im Schmelzröhrchen war ein Schmelzen ebenfalls erst gegen 180° zu bemerken. Aber auch hier schien die Substanz bereits gegen 140° eine Veränderung zu erleiden, und in der Tat schmolz sie beim Eintauchen in ein auf 145° vorgeheiztes Bad momentan zusammen, war einen Augenblick lang klar geschmolzen und wurde dann wieder fest. Dieser Rückstand schmolz zum zweiten Male bei etwa 180° unter Zersetzung und abermaligem Erstarren. Der Rest sublimierte über freier Flamme: das Sublimat war Chinon. So wurden durch Eintauchen einer in einem Reagenzglase befindlichen Probe von 0,45 g in ein auf 250° geheiztes Bad 0,07 g, das sind 23 % der Theorie, Chinon erhalten.

2. Die α-β-Dimethyl-pyrrol-β'-carbonsäure wurde in der berechneten Menge $\frac{1}{2}$n methylalkoholischer Kalilauge gelöst und ihr entstandenes Kaliumsalz durch vorsichtigen Zusatz von Äther und Kratzen der Gefäßwand zum Auskristallisieren gebracht: es bildet schöne silberglänzende längliche Platten.

Das entsprechende Natriumsalz der Säure ist etwas schwerer löslich in Alkohol und wird aus diesem mit Äther als kleine rhombische Tafeln gefällt.

Das Kaliumsalz wurde nun in durchaus trockenem Zustande und feinst gepulvert in trockenem Petroläther aufgeschlemmt und unter Kühlung in einer Kältemischung mit einem geringen Überschuß von frischdestilliertem Acetylchlorid eine Stunde lang gerührt. Dann wurde filtriert, mit Petroläther gewaschen und das Reaktionsprodukt mit Äther gut ausgelaugt. Aus dem Ätherauszuge fällt dann Petroläther das gemischte Anhydrid als lockere weiße Masse.

Das hierbei als Nebenprodukt gebildete Kaliumchlorid erwies sich nach dem Herauswaschen des gemischten Anhydrides mit Äther als vermengt mit einer zweiten schwerer ätherlöslichen organischen Substanz. Dieselbe kristallisierte aus viel Essigäther nicht ganz leicht in Büscheln derber Stäbchen, leicht aus Alkohol in farblosen scharfkantigen rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt 236°.

Diese neue Substanz ist identisch mit der aus dem gemischten Anhydrid beim Erhitzen auf 140° entstehenden, wie folgender Versuch zeigt: Eine kleine Menge gemischtes Anhydrid wurde in einem Reagenzglas bei 150° mit einem Draht verrührt, bis die Substanz wieder völlig trocken war. Aus Alkohol umkristallisiert, zeigte das Reaktionsprodukt die Form rhombischer Täfelchen und den Schmelzpunkt 223°. Der Mischschmelzpunkt mit der aus dem Kaliumsalz der Säure und Acetylchlorid neben dem gemischten Anhydrid gebildeten bei 236° schmelzenden Substanz ergab 228°.

Der neue Körper ist das Bindeglied zwischen dem gemischten Anhydrid und dem Pyrranthrachinon, in welches er, über den Schmelzpunkt erhitzt oder mit Essigsäureanhydrid erwärmt, leicht übergeht. Er ist das

α-β-Dimethyl-pyrrol-β′-carbonsäure-Anhydrid (Formel XIX).

3 g völlig trockenes Kaliumsalz der α-β-Dimethyl-pyrrol-β′-carbonsäure wurden in trockenem Petroläther suspendiert, mit 0,65 g Phosphoroxychlorid unter Rühren so lange zum Sieden erhitzt, bis der Geruch des Oxychlorides verschwunden war. Dann wurde filtriert und durch Waschen mit Äther 0,39 g regenerierte

Monocarbonsäure entfernt. Das Kaliumchlorid und Phosphorsalz wurde hierauf mit kaltem Wasser herausgewaschen und der Rückstand — trocken 1 g — aus Alkohol umkristallisiert: blitzende dicke rhombische Tafeln und Prismen vom Schmelzpunkte 236°. Die Ausbeute betrug bei Einrechnung der kleinen Menge rückgewonnener Säure 54,3% der Theorie.

0,1288 g Substanz gaben 0,3045 g CO_2 und 0,0736 g H_2O
0,1307 g Substanz gaben 12,8 ccm N (17° — 714 mm).

$C_{14}H_{16}N_2O_3$: Berechnet C 64,58% H 6,20% N 10,77%
Gefunden C 64,48% H 6,39% N 10,83%.

Versuch zur Darstellung des α-β-Dimethyl-pyrrol-β'-carbonbenzoësäure-Anhydrides.

Da der zerstörenden Wirkung des sich bildenden Essigsäureanhydrides wegen beim Erhitzen des gemischten Anhydrides der Pyrrolcarbonsäure mit der Essigsäure nur wenig Chinon entsteht, versuchte ich, zum Vergleiche auch ihr gemischtes Anhydrid mit der Benzoësäure herzustellen.

2 g α-β-Dimethylpyrrol-β'-carbonsäure wurden in Essigäther gelöst, mit überschüssigem Benzoylchlorid und Pyridin versetzt und stehen gelassen. Aus dem Filtrate vom Pyridinchlorhydrat waren dann mit Petroläther 2,5 g einer Substanz zu fällen, die, aus Benzol umkristallisiert, den Zersetzungspunkt 140—150° zeigte und bei höherem Erhitzen tatsächlich Chinon lieferte. Aus 0,5 g wurden z. B. beim Eintauchen in ein 250° heißes Bad 0,1 g Chinon erhalten. Die Analyse dieser Substanz ergab aber unerwarteterweise Werte, die nicht auf ein gewöhnliches gemischtes Anhydrid zutrafen, sondern auf eine Verbindung, die aus zwei Teilen Pyrrolcarbonsäure und einem Teil Benzoësäure unter einmaligem Austritt von Wasser entstehend gedacht werden kann. Auf diese Zusammensetzung berechnet, betrug die Ausbeute an dieser Substanz 91% der Theorie.

0,1717 g Substanz gaben 0,4123 g CO_2 und 0.0922 g H_2O
0,1793 g Substanz gaben 12,0 ccm N (19° — 717 mm).

$C_{21}H_{22}N_2O_5$: Berechnet C 65,93% H 5,80% N 7,33%
Gefunden C 65,49% H 6,01% N 7,38%.

α-β-Dimethyl-pyrrol-α'-acetyl-β'-carbonsäure (Formel XXI).

Um mich zu überzeugen, ob durch Eintritt von Acetyl in die Nachbarschaft der freien Carboxylgruppe der β-Pyrrolcarbonsäure eine Verbindung entsteht, die befähigt wäre, durch Abgabe von Essigsäure Pyrranthrachinon zu geben, oder ob — was das zu Erwartende war — eine solche Verbindung für die Chinonbildung verloren ist, stellte ich die α-β-Dimethylpyrrol-α'-acetyl-β'-carbonsäure her.

Aus der Kaliumverbindung des α-β-Dimethyl-pyrrol-β'-carbonsäureesters gewann ich zunächst in der bekannten Weise durch Umsetzung mit Acetylchlorid in der Eiskälte den N-acetyl-α-β-dimethyl-pyrrol-β'-carbonsäureester (Formel XX) mit einer Ausbeute von 86 % der Theorie. Derselbe kristallisierte aus verdunstendem Petroläther in zu kugeligen Gebilden vereinigten leichtrot angefärbten Nadeln vom Schmelzpunkte 65°. Da er, abgesehen von Wasser, in allen Lösungsmitteln spielend leicht löslich ist, sah ich von einer weiteren Reinigung ab.

0,1442 g Substanz gaben 0,3364 g CO_2 und 0,1011 g H_2O
0,1589 g Substanz gaben 10,8 ccm N (21° — 716 mm).

$C_{11}H_{15}NO_3$: Berechnet C 63,11 % H 7,22 % N 6,71 %
Gefunden C 63,62 % H 7,84 % N 7,43 %.

5 g dieses N-acetyl-pyrrolcarbonsäureesters wurden nun in 10 ccm Benzol gelöst und im Einschlußrohr 7 Stunden lang auf 270—280° erhitzt. Hierdurch gelang es, zum Teil eine Verschiebung der Acetylgruppe vom Stickstoff in die α-Stelle zu bewirken. Der Rest der angewandten Substanz hatte sich zersetzt, unveränderte N-Acetylverbindung war kaum nachzuweisen. Bei Verarbeitung des Reaktionsproduktes wurde wie folgt verfahren:

Das Benzol wurde auf dem Wasserbade verdampft, der nahezu schwarze Rückstand in viel Essigäther aufgenommen und mit Petroläther Zersetzungsprodukte als amorphe Flocken ausgefällt. Aus dem stark eingeengten Filtrat fiel dann auf erneuten Zusatz von Petroläther in Eiskälte eine braungelb gefärbte Substanz aus, die aus Essigäther-Petroläther in der Kältemischung in Nadelbüscheln herauskam und etwa bei 125° schmolz.

Auf eine weitere Reinigung und Isolierung dieses Esters wurde verzichtet. Er wurde vielmehr sogleich durch Kochen mit alkoholischem Kali in die Säure übergeführt, die zunächst als voluminöser schleimiger Niederschlag erhalten und dann aus Alkohol umkristallisiert wurde. Sie stellte nun sehr kleine, zu strauchartigen Gebilden vereinigte Blättchen dar, die bei 277,5° schmolzen. Die neue Säure ist schwer löslich in Alkohol und Essigäther, sehr schwer löslich in Wasser, Äther, Benzol und Chloroform, leicht löslich in Eisessig, aus dem sie in Aggregaten abgerundeter Kristalle kristallisiert.

0,1216 g Substanz gaben 0,2650 g CO_2 und 0,0690 g H_2O
0,1273 g Substanz gaben 9 ccm N (16° — 718 mm).

$C_9H_{11}NO_3$: Berechnet C 59,64% H 6,12% N 7,74%
Gefunden C 59,44% H 6,35% N 7,89%.

Die α-β-Dimethylpyrrol-α'-acetyl-β'-carbonsäure gibt beim Schmelzen kein Chinon, kommt also als Zwischenprodukt bei der Chinonbildung mittels Essigsäureanhydrides nicht in Betracht.

Synthesen des Tetramethylpyrranthrachinons mittels Phosphorchlorides.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die α-β-Dimethylpyrrol-β'-carbonsäure.

1. Wird die trockene Carbonsäure mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid ohne weitere Vorsichtsmaßregeln in innige Berührung gebracht, so scheint das Carbonsäurechlorid das primäre Produkt der sehr heftig verlaufenden Reaktion zu sein.

In einer Reibschale wurden 2 g gutgetrocknete α-β-Dimethylpyrrol-β'-carbonsäure mit 3 g Phosphorpentachlorid rasch und vollständig verrieben. Unter lebhafter Entwicklung von Salzsäure und starker Erhitzung färbte sich die Masse sofort braunrot und wurde flüssig. Diese Flüssigkeit erstarrte aber bereits im Verlaufe weniger Minuten zu einer festen dunkelgefärbten Kruste von Pyrranthrachinon. Nach dem Auskochen mit Alkohol betrug die Menge des auf so grobe Weise gewonnenen Chinons trocken 0,9 g, das entsprach immerhin bereits der Höchstausbeute

von 51,7 % der Theorie, welche mittels Essigsäureanhydrides im Einschlußrohr bisher zu erreichen gewesen war.

2. Eine wesentliche Steigerung dieser Ausbeute ließ sich erzielen, als Pyrrolcarbonsäure und Phosphorpentachlorid nicht verrieben, sondern in einem Kölbchen durch Zusammenschütteln nur lose gemengt wurden. Eine Verflüssigung des auch diesmal sich stark erhitzenden Gemisches ließ sich nun nicht mehr beobachten. Es färbte sich wie vordem dunkel, blieb aber fest und — abgesehen von der geringen, durch das entstandene Phosphoroxychlorid verursachten Feuchtigkeit — auch trocken. Aus 2 g Pyrrolcarbonsäure wurden unter diesen Bedingungen 1,15 g Rohchinon erhalten, das sind 66 % der Theorie.

3. Das Zwischenprodukt bei dieser gemäßigten Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die α-β-Dimethylpyrrol-β'-carbonsäure — deren Anhydrid — läßt sich nun auch als solches beobachten, sofern man nur dafür Sorge trägt, daß eine Temperatursteigerung durch die Reaktion nach Möglichkeit unterbleibt. Dann vermag auch ein großer Überschuß an Phosphorpentachlorid dieses Anhydrid doch nicht so leicht und schnell in das Chinon zu verwandeln. Es ergab sich hierbei die Notwendigkeit, als indifferentes Verdünnungsmittel ein solches zu wählen, welches nicht lösend auf die Pyrrolcarbonsäure einwirkt, da im anderen Falle Farbstoffe entstanden.

2,6 g Säure wurden mit trockenem Petroläther übergossen und mit 2 g Phosphorpentachlorid, d. h. der zur Bildung des Säureanhydrides theoretisch notwendigen Menge, zusammengebracht. Unter zeitweiligem Aufschütteln wurde nun gewartet, bis die Salzsäureentwicklung nachgelassen hatte, und dann zur Vervollständigung der Reaktion weitere 2 g Phosphorpentachlorid zugegeben. Die petrolätherische Suspension des nunmehr gebildeten Pyrrolcarbonsäureanhydrides, welches sich im Laufe dieser Operationen ein wenig dunkel gefärbt hatte, wurde dann ohne weiteres mit Essigsäureanhydrid unterschichtet. Die entstandene dunkle Lösung, die bereits jetzt eine kleine Menge Chinon enthielt, wurde abgelassen und mehrere Stunden lang unter Rückfluß gekocht. So wurden 1,8 g Tetramethylpyrranthrachinon erhalten. Die Ausbeute betrug also 79,6 % der Theorie.

Einwirkung von Phosphortrichlorid auf die α-β-Dimethylpyrrol-β′-carbonsäure.

Der Ersatz des Phosphorpentachlorides durch das Trichlorid macht bei besten Resultaten die Darstellung der Pyrranthrachinone aus den β′-Pyrrolcarbonsäuren zu der denkbar einfachsten Manipulation. Mit seinen Eigenschaften als Flüssigkeit vereinigt das Phosphortrichlorid die Vorzüge eines milde wirkenden Mittels.

In einem kleinen Kolben, der nach der Beschickung durch ein abwärts gebogenes Chlorcalciumrohr verschlossen wird, werden z. B. 5 g trockene α-β-Dimethylpyrrol-β′-carbonsäure mit etwa der zehnfachen Gewichtsmenge Phosphortrichlorid übergossen 12 Stunden lang bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Die Carbonsäure geht zunächst zum Teil in Lösung, dann beginnt unter gleichmäßiger Entwicklung von Salzsäure die Ausscheidung des Chinons in braunroten Flocken, ohne daß eine Erwärmung des Gemisches eintritt. Nach beendeter Reaktion wird das breiige Produkt auf Eis gegossen, das ausgeflockte Chinon filtriert und mit Alkohol und Äther gewaschen. Es bildet ein schönes bräunlich-rotes Pulver und wiegt 3,7 g, das ist eine Ausbeute von 85 % der Theorie.

Aus der dunkelgefärbten alkoholischen Waschflüssigkeit, die getrennt aufzufangen ist, kristallisiert beim Einengen ein Nebenprodukt in prachtvollen zitronengelben prismatischen Platten und sechsseitigen Säulen mit schönem grünen und orangenem Farbenspiel. Wiederholt aus Alkohol umkristallisiert, schmilzt diese Substanz unscharf bei etwa 250° unter Zersetzung, wobei der Geruch nach Dimethylpyrrol auftritt und eine rotangefärbte Schmelze zurückbleibt. Bereits bei 80° aber scheint sie sich heller zu färben. Diese Erscheinung ist wohl auf einen Gehalt an Kristallalkohol zurückzuführen, mit dem es auch zusammenhängen mag, daß die schönen gelben Kristalle dieser Verbindung beim Waschen mit Äther milchig und unscheinbar werden. Nach seiner Bildungsweise könnte dieser Körper eine o-Pyrroylpyrrolcarbonsäure der Formel XXII sein, die — ihren Eigenschaften nach — in der Laktonform reagiert und mit einem Molekül Alkohol kristallisiert.

10,435 mg Substanz gaben 24,125 mg CO_2 und 7,030 mg H_2O
4,485 mg Substanz gaben 0,423 ccm N (20° — 695 mm).[9])

$C_{14}H_{16}N_2O_3 \cdot C_2H_5OH$:

Berechnet	C 62,70 %	H 7,24 %	N 9,15 %
Gefunden	C 63,05 %	H 7,54 %	N 10,05 %.

Einwirkung von Thionylchlorid auf die α-β-Dimethylpyrrol-β'-carbonsäure.

Wo es gilt, die Chloride von Säuren darzustellen, wird zuweilen Thionylchlorid mit Vorteil in Anwendung gebracht, als ein Mittel, welches besonders bei der Weiterverarbeitung des Reaktionsproduktes mancherlei Annehmlichkeiten bietet. Zur Gewinnung der Pyrranthrachinone ist es — wenigstens soweit die α-β-Dimethylpyrrol-β'-carbonsäure und wahrscheinlich auch jede andere nicht N-substituierte β-Pyrrolcarbonsäure in Betracht kommt — nicht zu gebrauchen. Diese Säure wird durch Thionylchlorid vielmehr sofort quantitativ in einen Farbstoff verwandelt, der nach dem Auskochen mit Alkohol, in dem er unlöslich ist, ein braunviolettes dunkles Pulver darstellt. Durch Kochen mit Alkali ist dasselbe mit schmutzig brauner Farbe in Lösung zu bringen. Säure fällt aus diesen Lösungen eine Substanz, die auf dem Filter eine spröde steinkohlenglänzende rissige Kruste bildet und schwefelhaltig ist. Vielleicht wurden zwei Moleküle der Carbonsäure nach Analogie mit dem entsprechenden Vorgange bei sekundären Aminen[10]) durch den Thionylrest verknüpft:

$$\rangle N - SO - N \langle$$

wenigstens scheinen Pyrrolcarbonsäuren, die am Stickstoff substituiert sind, derartige intensiv gefärbte Verbindungen nicht zu geben.

---

[9]) Diese und die später noch anzuführenden Mikroanalysen wurden ausgeführt im Laboratorium von Dr. H. Weil in München.

[10]) B. 29. 710.

Die Reduktion des Tetramethylpyrranthrachinons.

A. Zinkstaub und Eisessig als reduzierende Mittel.

I. Tetramethyl-pyrranthranol (Formel XXVI).

Wird die Reduktion des Tetramethylpyrranthrachinons in Eisessigsuspension mit Zinkstaub möglichst rasch und in gemäßigter Weise durchgeführt, so ist das Resultat derselben das Pyrranthranol. Dieser Körper ist in Lösung nicht unempfindlich gegen den Sauerstoff der Luft, weshalb auch ein mehrmaliges Umkristallisieren nur auf Kosten seiner Reinheit geschehen kann.

1 g feinpulvriges rohes Tetramethylpyrranthrachinon wurde in viel Eisessig suspendiert auf dem Wasserbade erwärmt und so lange Zinkstaub in ganz kleinen Portionen zugegeben, bis das Chinon nahezu völlig in Lösung gegangen war. Auf gröbere Substanzpartikelchen, die dann noch im Zinkschlamm verblieben, wurde keine Rücksicht genommen. Es wurde noch warm filtriert und das braungelbe Filtrat mit viel Wasser versetzt: die ausfallende leicht grau gefärbte sehr feinpulvrige Substanz wog trocken 0,7 g. Beim Auskochen mit Alkohol ging das Reduktionsprodukt bis auf eine geringe Menge einer äußerst feinkörnigen irisierenden Materie in Lösung. Durch wiederholtes Filtrieren konnte die Flüssigkeit von dieser Substanz befreit werden. Aus der etwas eingeengten alkoholischen Lösung kristallisierte das Hauptprodukt in rosastichig-hellbraunen mattglänzenden Stäbchen, die meist zu Zwillingen von der Form der Pariser Gipszwillinge vereinigt waren. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Alkohol färbte sich die Substanz im Schmelzröhrchen über 300° zunehmend dunkel und schmolz langsam bei 358° unter Zersetzung. Die Analyse ergab Daten, die den theoretischen Werten des Tetramethyl-pyrranthranols noch verhältnismäßig am nächsten kamen.

1. 6,595 mg Substanz gaben 17,570 mg CO_2 und 4,345 mg H_2O.
2. 6,730 mg Substanz gaben 17,925 mg CO_2 und 4,375 mg H_2O
   4,188 mg Substanz gaben 0,495 ccm N (20° — 717 mm).

$C_{14}H_{16}N_2O$: Berechnet	C 73,64 %	H 7,07 %	N 12,28 %
Gefunden 1.	C 72,66 %	H 7,37 %	—
2.	C 72,64 %	H 7,27 %	N 12,99 %.

Die alkoholischen Lösungen des Tetramethylpyrranthranols fluoreszieren nur schwach. Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu diesen Lösungen verursacht eine intensive Gelbfärbung, die später bei Gelegenheit der Reduktion von Tetramethylpyrranthrachinon mittels Jodwasserstoffes ihre Erklärung findet. Die frisch angesäuerten alkoholischen Lösungen des Anthranols geben mit Eisenchlorid eine violettrote Färbung, die sehr bald einer durch die Bildung von Chinon verursachten Trübung Platz macht. Die Lösung des Anthranols in Eisessig kann einige Minuten lang erwärmt werden, ohne sich merklich dunkel zu färben. Gibt man zur Lösung des Anthranols in Alkohol ein wenig Alkali, so färbt sie sich von der Oberfläche her rasch nahezu schwarz.

II. Tetramethylpyrranthron (Formel XXV).

Wenn man bei der Reduktion des Pyrranthrachinons in Eisessigsuspension mit Zinkstaub längere Zeit bis zum Kochen erhitzt und bei Verarbeitung des Reaktionsproduktes langsam arbeitet, wie man es hierbei oft notgedrungen tun muß — wenn man vor allem genötigt ist, stark verdünnte Lösungen durch langandauerndes Einengen zu konzentrieren —, so resultiert als Produkt der Reduktion das Tetramethylpyrranthron.

2,1 g Tetramethylpyrranthrachinon wurden auf dem Wasserbade, schließlich unter Kochen am Rückfluß mit Zinkstaub reduziert und die noch warme Eisessiglösung in Wasser filtriert. Von der über Nacht abgesetzten Fällung wurde anfangs durch eine Tonzelle, dann durch ein glattes Filter filtriert, die Substanz mit Wasser gewaschen und im Dampfkasten rasch getrocknet. Sie wog 1,7 g. Nach dem Auskochen mit sehr viel Alkohol wurde von einem feinkörnigen irisierenden alkoholunlöslichen Rest durch eine Tonzelle abgesaugt und das durchaus klare voluminöse Filtrat eingeengt: es kristallisierte noch in der Hitze eine feinpulvrige hellbraun gefärbte Substanz in sehr kleinen dicken rundlichen Prismen aus, die identisch zu sein schien mit der von Anfang an beigemengten irisierenden Materie und auch nicht wieder mit Alkohol in Lösung gebracht werden konnte. Sie wurde mit sehr viel Alkohol wiederholt ausgekocht und mit Äther gewaschen. Ihre Lösung in Eisessig färbt sich beim Er-

wärmen sofort tiefdunkel. In alkoholischer Suspension mit Schwefelsäure gekocht, tritt keine Gelbfärbung ein. Nach Zusatz von Eisenchlorid färbt sich die suspendierte Substanz nahezu schwarz und verliert ihren kristallinischen Charakter. Das entstandene Pulver trocken erhitzt, gibt das Sublimat des Tetramethylpyrranthrachinons.

Wenn also dieses Reduktionsprodukt auch nicht identisch sein kann mit dem im vorhergehenden Versuche beschriebenen, so muß es andrerseits doch im nächsten Verhältnis zu jenem stehen. Es schmolz rasch erhitzt unter zuvoriger Dunkelfärbung und unter teilweiser Sublimation bei 340°, und ein Mischschmelzpunkt mit dem alkohollöslichen Produkt ergab 345°. Auch bewies die Analyse, daß diese beiden Substanzen in dem Verhältnis des Pyrranthranols zum Pyrranthron stehen. Der alkoholunlösliche Körper gab bei der Verbrennung eine außerordentlich schwer verbrennliche stickstoffhaltige Kohle, welcher Umstand in den gefundenen Analysenzahlen zum Ausdruck kam, obwohl zur Oxydation ein Gemisch von Bleichromat und Kaliumbichromat verwandt wurde.

1. 0,1551 g Substanz gaben 0,4152 g CO_2 und 0,0971 g H_2O
   0,1405 g Substanz gaben 14,7 ccm (18° — 717 mm).
2. (Mit feuchtem O) 0,0891 g Substanz gaben 0,2397 g CO_2.

$C_{14}H_{16}N_2O$: Berechnet	C 73,64 %	H 7,07 %	N 12,28 %
Gefunden 1.	C 73,01 %	H 7,01 %	N 11,58 %
2.	C 73,37 %	—	—

Die ursprüngliche essigsaure Mutterlauge von Pyrranthron enthält in geringer Menge ein Nebenprodukt, dem basischer Charakter zukommen muß. Es wird beim Versetzen mit festem Alkali im Moment des Reaktionsumschlages ausgeflockt und läßt sich aus Alkohol, Essigäther usw. umkristallisieren, aus welchen Lösungsmitteln es wieder in voluminösen Flocken herauskommt.

B. Reduktion von Tetramethylpyrranthrachinon mit Jodwasserstoff-Eisessig.

1. Langandauernde Einwirkung von Jodwasserstoff auf das Chinon in offenem Gefäß.

(Vorläufiger Versuch.)

1 g Tetramethylpyrranthrachinon wurde mit 50 g Eisessig und 20 g konzentrierter Jodwasserstoffsäure 24 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Das Chinon ging langsam in Lösung. Diese Lösung wurde dann mit Jodphosphonium von Jod befreit. Zusatz von Wasser verursachte eine flockige Fällung, welche beim Alkalischmachen zunahm. Die ausgefällte Substanz erwies sich als sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in verdünnter Säure, aus der sie mit Alkali wieder gefällt wurde. Sie konnte in kristallisiertem Zustande noch nicht erhalten werden. Pikrinsäure ergab eine amorphe voluminöse mißfarbige Fällung, die nicht gereinigt werden konnte.

Das ursprüngliche alkalische Filtrat des Reduktionsproduktes wurde mit Wasserdampf destilliert, das Destillat mit Ammoniumsulfat gesättigt und ausgeäthert und der ätherische Auszug getrocknet. Nach dem Verdunsten verblieb ein wenig Öl, das weder mit Alkali gekocht noch direkt mit Salzsäure erwärmt eine Fichtenspanreaktion gab. Ein Pikrat wurde nicht erhalten.

Die Mutterlauge von der Dampfdestillation wurde ihrerseits ausgeäthert. Aus dem stark eingeengten Auszug kristallisierte eine sehr geringe Menge einer farblosen Substanz in kleinen kurzen dicken Prismen aus, die nicht wieder in Lösung zu bringen war und bei langsamem Erhitzen zwischen 340—350° zum Teil in glänzenden derben Tafeln sublimierte, ohne noch geschmolzen zu sein. Höher erhitzt schmolz die Substanz unter Zersetzung: Tetramethylpyrranthron.

2. Kurzandauernde Einwirkung von Jodwasserstoff auf das Tetramethylpyrranthrachinon in offenem Gefäß:

Das Jodid des Tetramethyl-dihydro-pyrranthrahydrochinons (Formel XXVII).

2 g Tetramethylpyrranthrachinon werden in wenig Eisessig fein aufgeschlemmt und mit einem großen Überschuß einer Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig versetzt wenige Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt. Während eine geringe Menge des sofort gebildeten Reduktionsproduktes von vornherein ausgeschieden bleibt, geht der größte Teil des Chinons zunächst vorübergehend in Lösung. Nach kurzer Zeit — noch in der Wärme — kristallisiert dann die Jodverbindung in einem dicken Brei haardünner goldgelber Nädelchen aus, der nach einigem Stehen durch einen Neubauertiegel abgesaugt und mit Äther von der anhaftenden Mutterlauge befreit wird. Das so gewonnene Rohprodukt erweist sich unter dem Mikroskop als vollkommen einheitlich und schmilzt bei 255°. Die Ausbeute beträgt 2,6 g, das heißt 90 % der Theorie.

In trockenem Zustande ist der neue Körper einigermaßen luftbeständig, nicht aber angefeuchtet und noch weniger in Lösung. Aus Alkohol, der seiner lösenden Wirkung nach das geeignete Mittel zur Umkristallisation wäre, kommt er nur zum kleinsten Teil wieder unzersetzt in gelben ovalen gurkenkernförmigen Blättchen zum Vorschein. Die Lösung wird mißfarbig und scheidet sehr bald einen feinpulvrigen irisierenden Stoff, seinem Äußeren nach Pyrranthron, aus. Essigäther löst sehr schwer mit gelber Farbe. Aber auch nur aus den ersten Auskochungen ist eine Kristallisation zu erhalten, und diese in braungelben Stäbchen kristallisierte — auch niedriger schmelzende — Probe stellt keine völlig unveränderte Substanz mehr dar. Hat das gelbe Reduktionsprodukt durch mehrmaliges Auskochen mit Essigäther eine gewisse Reinheit erreicht, so geht es in zu geringer Menge in dieses Lösungsmittel, um einigermaßen leicht wieder herauskommen zu können. Beim längeren Stehen oder

schnell beim Einengen färben sich solche Lösungen stark dunkel und lassen dann schwarzbraune Niederschläge fallen.

Rohprodukt:
1. 0,2070 g Substanz gaben 0,3634 g CO_2 und 0,0941 g H_2O
   0,2195 g Substanz gaben 14,8 ccm N (18° — 720 mm).
1a. 0,2379 g Substanz gaben 15,7 ccm N (17° — 713 mm).
2. 14,910 mg Substanz gaben 25,605 mg CO_2 und 6,020 mg H_2O
   8,330 mg Substanz gaben 5,292 mg AgJ.

Aus Essigäther umkristallisiert:
3. 15,638 mg Substanz gaben 24,370 mg CO_2 und 5,755 mg H_2O
   4,955 mg Substanz gaben 0,315 ccm N (17° — 704 mm)

$C_{14}H_{17}N_2OJ$:

Berechnet	C 47,18%	H 4,81%	N 7,87%	J 35,64%
Gefunden 1.	C 47,88%	H 5,09%	N 7,49%	—
1a.	—	—	N 7,29%	—
2.	C 46,84%	H 4,52%	—	J 34,34%
3.	C 42,51%	H 4,12%	N 6,93%	—

Wird der Jodkörper mit Kupferpulver gemengt, mit absolutem Alkohol übergossen und kurz aufgekocht, so erhält man ein Filtrat von so außerordentlich starker tiefblauer Fluoreszenz, daß es in der Aufsicht völlig undurchsichtig erscheint. Beim Einengen bleibt diese Fluoreszenz zwar bestehen, nimmt aber an Intensität ab, und aus der Lösung kristallisiert in seinen charakteristischen Kristallen das durch Reduktion von Tetramethylpyrranthrachinon mit Zink und Eisessig bereits erhaltene Tetramethylpyrranthranol nahezu farblos aus. Es zeigt den richtigen Schmelzpunkt von 358° unter Zersetzung und teilweiser Sublimation. Der Mischschmelzpunkt mit dem früher erhaltenen Produkt zeigt keine Depression.

Bei erneuter Behandlung des so erhaltenen Anthranols mit Jodwasserstoff wird das jodwasserstoffsaure Salz vom Schmelzpunkte 255° regeneriert. Auch die Salze anderer Säuren sind mit Leichtigkeit zu gewinnen, so kristallisiert z. B. aus einer konzentrierten alkoholischen Lösung des Anthranols nach Zusatz eines Tropfens verdünnter Schwefelsäure das Sulfat in intensiv gelben Nadeln aus, die wenig luftbeständig sind. Die gelben Lösungen, die bei der Reduktion des Chinons mit Zink in Eis-

essig entstehen, enthalten demnach das Acetat des Dihydropyrranthrahydrochinons (Formel XXIX), welches beim Filtrieren in Wasser hydrolysiert wird und das Anthranol liefert. Bei langsamem Arbeiten oder langem Kochen seiner alkoholischen Lösungen lagert sich dieses um in das Pyrranthron.

Dieses Tetramethylpyrranthron entsteht auch aus dem Jodid des Dihydropyrranthrahydrochinons, wenn dasselbe mit Pyridin übergossen einige Zeit stehen gelassen und dann wenige Minuten lang erhitzt wird. Nach dem Waschen mit Alkohol und Äther stellt das auf diesem Wege erhaltene Produkt ein rein weißes, sehr feinkörniges Pulver dar, das praktisch unlöslich ist in den meisten Lösungsmitteln. Es zeigt den bereits bekannten Schmelzpunkt, der auch dem Anthranol indirekt zukommt, von 358° unter Zersetzung und Sublimation. Das Sublimat bildet quadratische Platten mit zwei gegenüberliegenden abgeschnittenen Ecken.

10,250 mg Substanz gaben 27,620 mg CO_2 und 6,290 mg H_2O
3,967 mg Substanz gaben 0,441 ccm N (15° — 718 mm).

$C_{14}H_{16}N_2O$: Berechnet C 73,64 % H 7,07 % N 12,28 %
Gefunden C 73,49 % H 6,87 % N 12,45 %.

Neben dem Tetramethylpyrranthron bildet sich bei der Einwirkung von Pyridin auf das gelbe Jodid stets ein in Pyridin mit rein blauer Farbe löslicher Farbstoff, der beim Kochen des Jodkörpers mit viel Pyridin unter Kohlensäure in der Hauptmenge entstehen kann. Er kristallisiert zuweilen in Spuren aus dem Lösungsmittel aus und bildet dann ein metallglänzendes Pulver mit rosa-violettem Oberflächenglanz. Er zeigt kein Spektrum. Beim Einengen seiner Lösung oder Verdunsten derselben an der Luft geht er zugrunde. Er dürfte also dem luftempfindlichen Jodid, aus dem er entsteht, noch sehr nahe stehen.

Kleinere Mengen des Jodides lassen sich mit kaltem Pyridin in Lösung bringen. Diese Lösung zeigt zunächst eine gelbe Farbe, die nach wenigen Augenblicken verschwindet, um in der Regel dann der blauen des Farbstoffes Platz zu machen. Aus solchen Lösungen lassen sich nach längerem Stehen zuweilen Kristalle nebeneinander erhalten, die sehr verschiedenes Aus-

sehen haben und möglicherweise verschiedenen Körpern angehören. Die einen sind farblose rhombische Blättchen mit stark ausgezogener Längsachse, die oft abgeschnittene Spitzen haben oder Schotenform zeigen, die andern sind kleine annähernd würfelige Rhomboëder mit verschiedenen Kombinationsflächen, die vereinzelt zu Säulen ausgebildet sind und dann oft Durchwachsungszwillinge darstellen. Die letzteren ähneln den durch Sublimation des Anthrons entstehenden, vielleicht sind die anderen das Anthranol.

Versuche zur Oxydation des Tetramethylpyrranthrachinon.

In mehreren mit größeren Substanzmengen ausgeführten Versuchen, bei denen das Tetramethylpyrranthrachinon ganz oder teilweise in Suspension vorlag, war regelmäßig nur Essigsäure neben unverändertem Chinon erhalten worden. Wenig anders verlief ein Versuch bei folgenden Anordnungen:

0,94 g reines Chinon wurden in 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und bei 5—3° Kälte langsam eine Lösung von 1,4 g Chromsäure, entsprechend 10 Atomen wirksamen Sauerstoff, in 10 ccm Wasser und 80 ccm konzentrierter Schwefelsäure zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf Eis gegossen und die entstandene braune Lösung ausgeäthert. Aus den Auszügen erschien eine sehr geringe, wenn auch im Vergleich zu früheren Versuchen etwas größere Menge fester, aber schmieriger Substanz, die sich in einen sauren und einen basischen Teil trennen ließ und zu irgendwelchen weiteren Untersuchungen nicht genügte.

Ein Versuch mit wenig Substanz im Reagenzglas, bei dem Tetramethylpyrranthrachinon in konzentrierter Schwefelsäure mit Perhydrol oxydiert wurde, ergab den auch diesmal sehr geringen sauren Teil in kristallisiertem Zustande. Er zeigte nach der Reinigung mit Essigäther-Petroläther die Form sechsseitiger Blättchen. Eine Wiederholung dieses Versuches in größerem Maßstabe aber war bei scheinbar gleichen Bedingungen ohne Erfolg.

Durch konzentrierte Salpetersäure scheint es in der Kälte möglich zu sein, Methylgruppen des Pyrranthrachinons zu Carb-

oxyl zu oxydieren. Ich habe Produkte beobachtet, die äußerlich dem Tetramethylpyrranthrachinone glichen, sich aber durch ihre Alkalilöslichkeit von diesem unterschieden. Aus diesen Lösungen in Alkali schied Säure braunrote Flocken wieder aus. Auch gaben solche Oxydationsprodukte Sublimate wie unverändertes Pyrranthrachinon.

Hexamethylpyrranthrachinon (Formel XVII).

Dieses an den Stickstoffatomen substituierte Pyrranthrachinon stellte ich bisher nur unter Zuhilfenahme von Essigsäureanhydrid dar, obwohl gerade hier von den anderen Methoden eine Besserung der Ausbeute erhofft werden muß.

3 g N-α-β-trimethylpyrrol-β'-carbonsäure vom Schmelzpunkte 229° wurden 14 Stunden lang mit 40 g Essigsäureanhydrid unter Rückfluß gekocht. Aus dem Reaktionsgemisch kristallisierte dann das neue Chinon beim Kühlen in einer Kältemischung in glänzenden kaliumbichromat-roten derben Prismen. Die Ausbeute betrug 0,47 g, das sind 18 % der Theorie.

Das Hexamethylpyrranthrachinon ist mäßig schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer in Äther, sehr leicht in Eisessig, kaum in Wasser. Es kristallisiert aus Alkohol und Essigäther in kleinen rhombischen Tafeln und stellt dann, rasch auskristallisiert, ein glänzendes mennigrotes Pulver dar, welches unter teilweiser Sublimation scharf bei 334° schmilzt. Es sublimiert ohne Verkohlung in wohlausgebildeten rhombischen Tafeln.

0,1544 g Substanz gaben 0,4018 g CO_2 und 0,0943 g H_2O
0,1516 g Substanz gaben 14,2 ccm N (17° — 720 mm).

$C_{16}H_{18}N_2O_2$: Berechnet C 71,07 % H 6,72 % N 10,37 %
Gefunden C 70,97 % H 6,83 % N 10,45 %.

Die Essigsäureanhydrid-Mutterlauge vom Chinon wurde noch einmal längere Zeit erhitzt: es bildete sich kein weiteres Chinon. Sie wurde nun im Vakuum zur Trockne gedampft, der Rückstand in viel Essigäther gelöst und nach Ausflockung amorpher Zersetzungsprodukte mit Petroläther das Filtrat eingedunstet. Es hinterblieb ein Öl, das beim Kochen mit viel Wasser zum

größten Teil in Lösung ging. Die aus dieser Lösung in rosettenförmig vereinigten Blättern kristallisierende Substanz wurde durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als regenerierte N-α-β-trimethylpyrrol-β'-carbonsäure erkannt. Dieselbe mag in Gestalt eines Produktes vorgelegen haben, das aus mehreren Molekülen ihres gemischten Anhydrides mit der Essigsäure durch Wasseraustritt gebildet wurde. Durch Kochen mit Wasser wurde diese Verbindung rückwärts zerlegt. Das gemischte Anhydrid selbst konnte nach 14stündiger Einwirkung von Essigsäureanhydrid nicht mehr als vorliegend angesehen werden, um so weniger als die Chinonbildung nach dieser Zeit beendet war.

Reduktion des Hexamethylpyrranthrachinons in Eisessig mit Zinkstaub.

Hexamethylpyrranthranol.

1 g Hexamethylpyrranthrachinon wurde in Eisessig gelöst, auf dem Wasserbade erwärmt und so lange Zinkstaub in kleinen Portionen zugegeben, bis die dunkelrote Farbe der Lösung in Braungelb umgeschlagen war. Dann wurde in Wasser filtriert und die leichtgelb gefärbte sehr feinpulvrige Fällung nach dem Setzen abgesaugt. Die neue Substanz kristallisierte aus Essigäther in sechsseitigen Blättchen, aus Alkohol bei langsamen Kühlen in mattglänzenden bräunlich gefärbten Rosetten sechsseitiger Täfelchen, aus konzentrierten Lösungen bei raschem Kühlen als bronzeschimmerndes Pulver vom Schmelzpunkt 274°. Äther löst die Substanz schwer. Ihre verdünnten alkoholischen Lösungen fluoreszieren schwach und werden auf Zusatz von Schwefelsäure intensiv gelb gefärbt. Eisenchlorid gibt dann eine tiefviolettrote Färbung, die bald wieder verschwindet.

1. 0,1288 g Substanz gaben 0,3534 g CO_2 und 0,0915 g H_2O
   0,1272 g Substanz gaben 12,7 ccm N (18° — 715 mm).
2. 10,900 mg Substanz gaben 29,755 mg CO_2 und 7,615 mg H_2O
   4,250 mg Substanz gaben 0,414 ccm N (20° — 713 mm).

$C_{16}H_{20}N_2O$: Berechnet C 74,95 % H 7,87 % N 10,94 %
Gefunden 1. C 74,83 % H 7,95 % N 11,02 %
2. C 74,45 % H 7,82 % N 10,65 %.

Da dieses Reduktionsprodukt in gemäßigter Weise erhalten wurde und rasch verarbeitet werden konnte, da es ferner nicht nur die gelbe Farbe seiner Lösung in Eisessig und der angesäuerten alkoholischen Lösungen aufweist, sondern auch — wie ich mich ausdrücklich überzeugt habe — mit Jodwasserstoff ein dem Tetramethyl-dihydro-pyrranthrahydrochinon-jodid ganz analoges gelbes Salz liefert, so muß es als das Hexamethylpyrranthranol angesprochen werden. Weil aber infolge des Einflusses der Substituenten an den Stickstoffatomen diese Substanz immerhin um einiges den Verhältnissen nähergerückt erscheint, die in der Anthrachinonreihe bestehen, so ist ein Gleichgewichtszustand zwischen Pyrranthranol und Pyrranthron in diesem Falle wohl das Wahrscheinliche.

Das alkoholische Filtrat vom Hexamethylpyrranthranol wurde eingeengt und gekühlt: es zeigte sich, daß das Anthranol quantitativ auskristallisiert war. Dagegen fällte Wasser aus der eingeengten Lösung voluminöse gelbliche Flocken, die mit gelber Farbe leicht löslich waren in den meisten Lösungsmitteln. Die Substanz konnte zunächst nicht weiter gereinigt werden. Pikrinsäure erzeugte eine braune amorphe Fällung.

Die ursprüngliche essigsaure Mutterlauge vom Reduktionsprodukt wurde alkalisch gemacht, die kleine Menge ausfallender Flocken ausgeäthert und der ätherische Auszug eingedunstet: es schieden sich farblose Kristalle aus, die — einmal auskristallisiert — sich nicht wieder in Äther lösten und daher leicht von anhaftendem Öl befreit werden konnten. Aus wenig Alkohol kristallisierte die Substanz in schönen farblosen zu dicken Prismen ausgezogenen sechsseitigen Tafeln, die meist zu Rosetten vereint waren; sie zeigte den Schmelzpunkt 237°.

Robert Noske, Borna-Leipzig, Großbetrieb für Dissertationsdruck.

Lebenslauf.

Ich wurde geboren am 9. Juli 1887 zu Teschen, Österreich-Schlesien, als zweiter Sohn des K. K. Turnlehrers Karl Wilke. Das Zeugnis der Reife erhielt ich Ostern 1907 am Realgymnasium in Gera (Reuß j. L.). Ich studierte dann Chemie an den Universitäten Greifswald und München.